ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

169. BAND, 5./6. HEFT

MIT 37 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im August 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. Abel, *O. Redlich* und *P. Hersch*, Gefrierpunktsmessungen. III. Aktivitätskoeffizienten und Dissoziation der Jodsäure. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 7. 34.)

L. Tronstad und *T. Höverstad*, Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität der Metalle. II. Die natürliche Oxydschicht an polierten Eisenspiegeln. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 34.)

G. Spacu und *J. G. Murgulescu*, Spektrophotometrische Untersuchungen über die wässrigen Kupferchloridlösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 34.)

F. de Boer, Über die Lage des Entmischungsquadrupelpunktes des Systems Äther—Wasser. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 7. 34.)

A. J. van Pelt jr. und *F. de Boer*, Das System Quecksilberchlorid—Quecksilberbromid. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 7. 34.)

Alfons Klemenc, *Raoul Wechsberg* und *Georg Wagner*, Über das Verhalten von Kohlensuboxyd und die in homogener Gasphase verlaufende Reaktion $C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 34.)

W. A. Roth und *H. Richter*, Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff und seinen verdünnten Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 34.)

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XX. Über den Zusammenhang der Änderungen der Stärke beim Altbackenwerden des Brotes und beim Retrogradieren von Stärkekleister.

Von

J. R. Katz.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 34.)

Beim Altbackenwerden des Brotes retrogradiert Stärke aus dem ersten Grade der Verkleisterung, beim Altwerden des Stärkekleisters aus dem zweiten Grade der Verkleisterung. In beiden Fällen bildet sich beim Retrogradieren eine Substanz mit *B*-Spektrum; im Stärkekleister ist es eine Substanz mit voll entwickeltem *B*-Spektrum, im Brot sind zuweilen (wechselnd) 1- und 6-Ringe schwach oder nicht deutlich.

Das Röntgenspektrum im ersten Grade der Verkleisterung ist ein *V*-Spektrum, im zweiten Grade ein amorphes Spektrum.

Wenn auch beim Altbackenwerden des Brotes keine Amylocoagulose in der resistentesten Form sich bildet, so ändert sich doch die Malzresistenz: die Stärke in frischem Brot wird von Diastase schneller angegriffen als solche in altbackenem Brot, und diese schneller als native, nicht mit Wasser erhitzte Stärke.

Der Zusammenhang der Änderung der Malzresistenz mit den anderen Veränderungen der Stärke beim Retrogradieren ist noch undurchsichtig und wahrscheinlich komplizierter Art.

1. Auffassung und Versuche von Eug. Roux (1903).

Als ich im Jahre 1911 mit Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes anfing, war die Auffassung Eug. Rouxs[2]) massgebend, nach welcher beide Prozesse wesensverschieden sein sollten. Roux gründete seinen Schluss auf Untersuchungen, aus welchen hervorging, dass sich beim Altbackenwerden des Brotes praktisch keine „Amylocoagulose“ in der am wenigsten angreifbaren Form bildet, während das beim Retrogradieren des Stärkekleisters ausgiebig der Fall ist.

---

[1]) XIX. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 143.
[2]) Roux, E., Sur l'état de l'amidon dans le pain rassis. C. R. Acad. Sci. Paris. **138** (1903) 1356.

Es scheint mir für das Verständnis der folgenden Ausführungen notwendig, kurz in Erinnerung zu bringen, was die damaligen französischen Autoren unter Amylocoagulose (oder Amylocellulose) verstanden haben. Denn ihre Untersuchungen gehören zweifellos zu den besten Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Stärke. Während sie in Frankreich als eine Basis der Stärkechemie gelten, werden sie ausserhalb dieses Landes noch viel zu wenig beachtet.

Unter „Amylocellulose" verstanden E. Roux und L. Maquenne die Substanz, welche sich beim Altern von Stärkekleister (und Stärkelösungen) bildet. „Kleister — sagt L. Maquenne[1]) — wird nach einigen Tagen weiss und undurchsichtig, um dann Krümel (grumeaux) abzusetzen, deren Erscheinen an das Phänomen der Kontraktion des Koagulums (Synaeresis) erinnert". „Ich habe erkannt — sagt er —, dass diese Änderung einer Veränderung der Stärke, welche schon Brown und Heron beschrieben haben, zu verdanken ist, nämlich dass die Stärke die Neigung hat in Amylocoagulose überzugehen. Diese Amylocoagulose färbt sich nicht mit Jod, wird von Malzextrakt nicht angegriffen, wird nur sehr langsam von verdünnten siedenden Säurelösungen hydrolysiert. Sie löst sich aber ziemlich gut in einer verdünnten Kaliumhydroxydlösung; nach dem Neutralisieren färbt diese Lösung sich wiederum blau mit Jod". Als Erklärung dachte sich Maquenne eine lactonartige Bindung im Stärkemolekül. Die mit Diastase aus dem Stärkekleister isolierte Amylocellulose zeigt sich verschieden resistent gegen Erhitzen mit Wasser; sie erfordert eine verschieden hohe Temperatur, um in Lösung zu gehen.

Als Retrogradieren bezeichnet nun Maquenne die Änderung des Stärkekleisters beim Altern, bei der sich Amylocoagulose bildet. Er sah darin nämlich die Rückbildung einer Substanz, welche mit unverkleisterter Stärke nahe verwandt ist[2]). Maquenne glaubte die Menge retrogradierter Substanz bestimmen zu können, indem er sie mit Malzextrakt aus dem altgewordenen Kleister isolierte.

Roux machte nun bei Brot den folgenden Versuch: 2 g Brotkrume wurde fein verteilt in 40 cm^3 Wasser; dieses Gemisch wurde entweder

[1]) Maquenne, L., C. R. Acad. Sci Paris. **137** (1903) 88, 797, 1266; **138** (1904) 49, 213, 375; siehe auch Ann. Chim. (8) **2** (1906) 109. [2]) C. R. Acad. Sci. Paris **137** (1904) 1266 gibt Maquenne folgende Definition: la rétrogradation de l'empois est le phénomène, essentiellement progressif, par suite duquel ce corps tend à reprendre une forme voisine de celle qu'il a présentée dans l'amidon cru.

während 30 Minuten auf 150° C erhitzt, oder während 15 Minuten auf 120° C. Dann wurde das Gemisch mit 10% Malzextrakt bei 56° C verzuckert.

Er fand in dieser Weise die folgenden Zahlen:

Tabelle 1. Bildung von Amylocoagulose beim Altbackenwerden von Weizenbrot (nach E. Roux).

Brot aus dem Ofen gekommen vor	Wassergehalt der Brotkrume in Proz.	auf 120° C erhitzt		auf 150° C erhitzt	
		Extrakt in Proz.	Stärke in Proz.	Extrakt in Proz.	Stärke in Proz.
4 Stunden	45·26	92·07	77·93	96·36	78·42
33 „	45·15	91·52	76·60	96·35	76·46
58 „	44·95	92·64	79·45	97·09	80·76

Die Zahlen für Extrakt und für Stärke sind ausgedrückt als Prozente der Trockensubstanz des Brotes.

E. Roux folgert aus diesen Versuchen: sie zeigen, dass die Stärke nicht merklich retrogradiert beim Altbackenwerden des Brotes; die Unterschiede sind zu gering und — angesichts der mangelnden Homogenität der Substanz — zu unsicher, um irgend etwas daraus schliessen zu können. „Das Brot benimmt sich daher anders als der Stärkekleister", schliesst er; Stärke im Brot retrogradiert nicht beim Altbackenwerden (im Sinne von Maquenne).

Die Anwesenheit von Amylocoagulose konnte nur durch eine qualitative Reaktion nachgewiesen werden, nämlich durch Extraktion des malzverdauten Brotes mit verdünnter Kalilauge, neutralisieren derselben, zufügen von etwas Jodjodkalilösung: bei altbackenem Brot färbte die Lösung sich dunkler blau als bei frischem.

Da damals nur für Kartoffelkleister, nicht aber für Weizenkleister nachgewiesen worden war, dass er retrogradiert (im Sinne von L. Maquenne), hat E. Roux diese Tatsache zum Vergleich experimentell geprüft[1]).

5%iger Kleister aus Weizenstärke wurde 15 Minuten lang bei 120° C erhitzt, dann während verschieden langer Zeit bei 10° C steril aufbewahrt, endlich bei 56° C mit Malzextrakt verzuckert. Als Vergleich wurde der gleiche Versuch mit 5%igem Kleister aus Kartoffelstärke ausgeführt. Er fand folgende Zahlen[2]):

---

[1]) Roux, E., loc. cit. [2]) Es sei mir schon jetzt gestattet, auf die auffällige Tatsache aufmerksam zu machen, dass die Geschwindigkeit des Retrogradierens bei Weizen- und Kartoffelstärke nicht wesentlich verschieden sein soll. Dieses Ergebnis ist im Widerspruch mit vielen anderen Beobachtungen, nach denen Weizenstärke viel langsamer und unvollständiger retrogradiert als Kartoffelstärke. Diesen Punkt werde ich in späteren Abhandlungen dieser Reihe aufzuklären versuchen.

Tabelle 2. Vergleichende Untersuchungen bei Weizen- und Kartoffelstärke über die Bildung von malzresistenter Substanz beim Altern eines 5%igen Kleisters (nach E. Roux).

Stärkeart	Alter des Kleisters	lösliche Substanz in Proz.	Amylocellulose in Proz.
Weizenstärke	frisch	87	0
	3 Tage	81	6·5
	5 „	80	7·4
Kartoffelstärke	frisch	78	0
	3 Tage	73	4·9
	5 „	73	5·2

Gegen die Methode von Maquenne und Roux lässt sich freilich anführen — wie ich in den Jahren 1915 bis 1917 ausführlich entwickelt habe[1]) — dass sie nur einen Teil der retrogradierten Stärke zurückfindet; ein anderer Teil der retrogradierten Substanz wird vom Malzextrakt aufgelöst und deshalb bei der Bestimmung der Amylocoagulose nicht gefunden. Schwerwiegend scheint mir in dieser Hinsicht, dass nach ihren Erfahrungen der gleiche Stärkekleister (vom gleichen Alter) je nach der Aktivität des Malzextraktes eine verschiedene Menge unlösliche Substanz liefert, ja dass in sehr aktivem (autoaktiviertem)[2]) Malzauszug überhaupt keine gefunden wird. Überdies finden sie je nach der Temperatur des Malzextraktes eine verschiedene Menge „unangreifbare" Substanz, obwohl die Bildung der Amylocoagulose eine irreversibele Erscheinung sein soll, die bei Temperaturerhöhung nicht rückgängig sein soll.

Es ergab sich daher die Notwendigkeit, das gleiche Problem nochmals mit einer anderen Untersuchungsmethode zu erforschen; und zwar mit einer, welche die ganze retrogradierte Menge anzeigt. Denn eine solche Methode ist prinzipiell die richtigere und die einzige, welche eine wirkliche Übersicht der Erscheinung gestatten kann.

2. Eigene Untersuchungen aus den Jahren 1912—1915.

Diesem Gedankengange folgend, habe ich dann 1912 bis 1915 das Dekantatvolum (als Mass der Quellung) und die Menge lösliche

[1]) Katz, J. R., Onderzoekingen over het oudbakken worden van het brood usw., Diss., Amsterdam 1917. [2]) D. h. Malzextrakt, der aseptisch 1 Woche lang aufbewahrt worden ist.

Stärke als Kriteria für das Retrogradieren vorgeschlagen und mit ihrer Hilfe den Zusammenhang zwischen den Änderungen beim Altbackenwerden des Brotes und beim Altern von Stärkekleister untersucht[1]).

Dazu wurden die Muster Weizenstärke, welche, wie in der X. Abhandlung dieser Reihe beschrieben[2]), — mit verschiedenen Mengen Wasser so homogen wie möglich gemischt — 60 Minuten lang auf 100° C erhitzt worden waren, nach $2^1/_2$tägigem Aufenthalte im Eisschrank (bei 2° bis 3° C) nochmals nach den gleichen Methoden untersucht. Dort wurde nur ein Wassergehalt bis zu 50% zugefügtem Wasser beschrieben; jetzt ging man bis zu 2000% zugefügtem Wasser. Dazu wurde ein schwerer, stäbchenförmiger Rührer (ein Stück Eisen in einer Glasröhre eingeschmolzen) während der Verkleisterung des Gemisches von Stärke und Wasser langsam durch diese Masse hin- und hergeschüttelt, so dass sie sich nicht entmischen konnte. Wo viel Wasser anwesend war (400% und mehr) gelang das glatt, bei kleinerem Wassergehalt (100 bis 400%) nur ziemlich gut[3]). Auch hier wurde das Gemisch von Weizenstärke und Wasser in eine ausgedampfte Glasröhre gebracht, die dann zugeschmolzen wurde[4]). Diese Röhre wurde — unter regelmässigem sanftem Umschütteln — in Wasser von 50° C getaucht, das dann in 15 Minuten Zeit auf 100° C gebracht wurde; dann wurde es 60 Minuten lang auf 100° C gehalten. Die eine Hälfte der Röhren wurde sofort untersucht, die andere nach etwa 60stündigem Aufbewahren bei 2° bis 3° C.

Das Ergebnis ist in Tabelle 3 aufgenommen, welche der Deutlichkeit wegen auch die schon in der X. Abhandlung gegebenen Zahlen für frisch enthält. Fig. 1, obere Hälfte, zeigt das Dekantatvolum, frisch und 60 Stunden alt, als Funktion derjenigen Wassermenge, welche bei der Verkleisterung zur Verfügung stand; Fig. 1, untere Hälfte, die Menge lösliche Stärke unter den gleichen Versuchsbedingungen.

Vergleicht man den oberen und den unteren Teil von Fig. 1, so sieht man, dass die Änderung des Dekantatvolums und der Menge löslicher Amylose bei 100 bis 400% nicht symbat gehen. Der Gehalt an löslicher Amylose hat schon nahezu den Grenzwert von 8%

---

[1]) Loc. cit. II. Teil, S. 121 bis 127. [2]) X. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) 158 (1932) 346. [3]) Deswegen sind die Zahlen für das Dekantatvolum bei 100 bis 400% Wasser unregelmässiger als sonst. [4]) Nur wurde jetzt auch der Rührer in der Röhre eingeschmolzen.

Tabelle 3. Verkleisterungsgrad und Retrogradieren in ihrer Abhängigkeit von der Menge Wasser, mit welcher erhitzt wurde[1]) (60 Minuten bei 100° C erhitzt; Menge Wasser berechnet pro lufttrockene Weizenstärke, welche 15 % hygroskopisches Wasser enthielt). Die Zahlen für lufttrocken blieben unverändert beim Erhitzen.

Menge zugefügtes Wasser in Proz.	Dekantatvolum		Menge lösliche Amylose	
	frisch	nach 60 Stunden	frisch in Proz.	nach 60 Stunden in Proz.
lufttrocken	8	8	0·67	0·51
20	8	9	0·88	0·71
25	9½	9½	1·55	0·65
30	12	9½	2·05	0·99
35	15	10½	2·50	1·45
40	21½	15	2·75	2·06
45	25½	16	3·15	3·06
50	37½	19	3·85	3·14
55	44½	17½	—	—
60	46½	19	—	—
100	38	26½	6·55	2·98
125	44	28½	7·01	3·06
150	46½	33	7·67	3·23
200	40	37½	7·66	3·27
250	45½	41	7·72	3·31
300	53½	47½	7·80	3·37
500[2])	54½	55½	7·90	3·48
700	82½	71	8·00	3·61
850	89½	87½	7·95	3·55
1000	99	106	8·00	3·61
1250	109	105	8·07	3·70
1500	141½	132	8·10	3·72
2000	170	160	8·15	3·78

erreicht, den er im verdünnten Kleister (bei dem von mir benutzten Bestimmungsverfahren) besitzt, während das Dekantatvolum für frisch nahezu den gleichen Wert behalten hat wie bei 55 % Wasser. Freilich

[1]) Die Versuchstechnik war wiederum die gleiche wie in der X. Abhandlung beschrieben (Z. physik. Chem. [A] **158** [1932] 346, besonders S. 348). Der Inhalt der erhitzten Röhre wurde also — sei es sofort, sei es nach 60 Stunden — durch ein feines Müllersieb gerieben, in einen Masszylinder von 250 cm³ gebracht und mit Wasser bis zu 250 cm³ angefüllt. Etwas Toluol gegen Gärung wurde zugefügt. Nach 24 stündigem Absetzen bei 15° bis 20° C wurde das Dekantatvolum abgelesen. Die oberhalb des Dekantats stehende wässerige Flüssigkeit wurde durch mehrfaches Zurückgiessen klar filtriert; dann wurde in einem aliquoten Teil derselben die Menge löslicher Amylose bestimmt. Jede in dieser Tabelle angegebene Zahl ist der Mittelwert von zwei gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen. (Das seidene Müllersieb hatte 80 Löcher pro cm, 6400 pro cm²). [2]) Der Unterschied im Dekantatvolum zwischen frisch und gealtert liess sich bei einem Wassergehalt von 500 % und mehr nur mit einer gewissen Unsicherheit feststellen, weil die Einzelbestimmungen, von denen der Mittelwert angegeben ist, ziemlich auseinander fielen.

darf man auf diese Tatsache kein all zu grosses Gewicht legen, da gerade in dem Gebiet von 100 bis 400% Wasser die Homogenität der Verkleisterung einige Schwierigkeit macht (siehe oben). Aber man bekommt doch stark den Eindruck, dass hier ein wirklicher Mangel in der Symbasie vorliegt; denn es lässt sich nicht verstehen, wie eine ein wenig inhomogene Verkleisterung zu diesem Ergebnis führen könnte.

Die oben abgedruckten Zahlen und Kurven legen die Auffassung nahe, dass beim Altbackenwerden des Brotes und beim

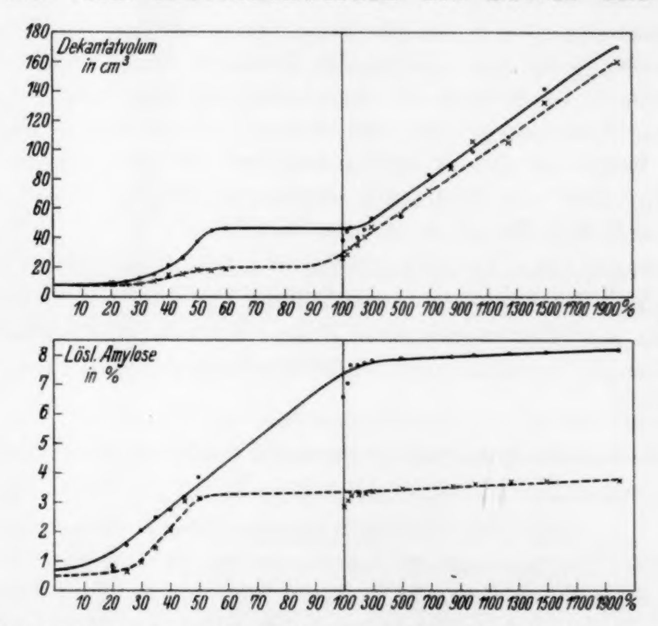


Fig. 1. Abhängigkeit von Dekantatvolum und Menge löslicher Amylose von der Menge Wasser, mit dem die Weizenstärke verkleistert wurde. —— frisch; ---- retrogradiert (nach 60 Stunden).

Altern des Stärkekleisters der gleiche Vorgang stattfindet, nur in verschiedener Intensität. In beiden Fällen nimmt durch die Verkleisterung das Dekantatvolum wiederum ab, während gleichzeitig auch die Menge lösliche Stärke kleiner wird. Aber derjenige Zustand, aus dem die Stärke retrogradiert, ist in beiden Fällen ein verschiedener.

Man kann das Ergebnis wie folgt formulieren: die Änderung der Stärke beim Altbackenwerden des Brotes ist ein Retrogradieren aus dem ersten Grade der Verkleisterung;

die Änderung beim Altern des Stärkekleisters ein Retrogradieren aus dem zweiten Grade der Verkleisterung.

Alles dies gilt nur für Weizenstärke und andere Gramineenstärken, da nur bei solchen bis jetzt ein erster Grad der Verkleisterung als Zwischenstufe zwischen rohem und völlig verkleistertem Zustande gefunden worden ist. In Fig. 1 ist in der Linie für das Dekantatvolum der erste Grad der Verkleisterung als der nahezu horizontale Teil der Kurve sichtbar (in der oberen Hälfte der Figur).

Diese Versuche lassen die Frage offen, ob der erste Grad der Verkleisterung nur eine verschiedene Intensität des gleichen Prozesses ist als der zweite Grad der Verkleisterung, oder eine wesensverschiedene Erscheinung; und entsprechend, ob die Retrogradation in beiden Fällen die gleiche Erscheinung ist. Mit den in den Jahren 1912 bis 1917 zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden liessen sich diese Fragen nicht entscheiden.

Hervorzuheben ist nochmals die — schon in der X. Abhandlung besprochene[1]) — Tatsache, dass Erhitzen auf 100° von lufttrockener oder bis mit 20% zugefügtem Wasser enthaltender Stärke keine Anzeichen der Verkleisterung — nach dem Dekantatvolum beurteilt — hervorruft.

3. Änderung der Malzresistenz im ersten Grade der Verkleisterung.

Die Versuche und Betrachtungen von E. Roux — siehe Abschnitt 1 — wären auch deswegen geeignet zu einer unrichtigen Auffassung der Erscheinungen zu führen, weil sie die Änderung der Malzresistenz der Stärke beim Altbackenwerden nur an der Bildung von sehr resistenter Amylocoagulose untersucht haben. E. Roux selbst kündigt am Ende seiner vorher besprochenen Abhandlung eine Untersuchung über die Frage an, ob vielleicht doch beim Altbackenwerden des Brotes malzresistente Substanz von leichterer Angreifbarkeit gebildet wird; aber meines Wissens nach hat er diese Untersuchung nie veröffentlicht.

Ich habe darum im Jahre 1915 eine solche Untersuchung ausgeführt; und zwar habe ich geprüft, ob nicht doch die Geschwindigkeit, mit welcher die Stärke in altbackenem Brot von Malzdiastase angegriffen wird, kleiner ist als bei frischem Brot. Das Ergebnis war positiv; der erwartete Unterschied war da.

---

[1]) X. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) 158 (1932) 346, besonders S. 353.

Durch verschiedene Umstände wurden diese Ergebnisse damals nur sehr kurz und ohne Zahlen veröffentlicht[1]); so mag es nützlich sein, sie hier ausführlich zu beschreiben. 5 g Brotkrume (frisch oder 24 Stunden alt) wurde quantitativ mit Wasser durch ein Seidensieb (80 Löcher pro Zentimeter) gerieben, mit Wasser zu einem Volum von 100 cm³ angefüllt und in eine Stöpselflasche von 150 cm³ gebracht. Ebenso wurde 3 g lufttrockenes Mehl[2]) — von dem gleichen Muster als zum Backen des Brotes gedient hatte — mit Wasser auf ein Volum von 100 cm³ gebracht (ohne irgendwelche Klumpenbildung). Alle drei Muster wurden auf 29° C gebracht. Dann wurde eine Lösung von 31·25 mg käuflicher Malzdiastase (E. Merck) in 125 cm³ Wasser von 29° C bereitet; von dieser Lösung wurde je 25 cm³ zu jeder der drei vorher genannten Gemische pipettiert. Dann wurden die drei Flaschen im Drehthermostaten bei 29° C gedreht. Nach 15 Minuten, nach 1½, 3 und 4½ Stunden wurde jeder der drei Flaschen ein Muster entnommen und klar zentrifugiert; 10 cm³ dieser Lösung wurde in einem gewogenen metallenen[3]) Schälchen auf dem Wasserbad eingedampft, bei 110° C getrocknet und gewogen.

So bekam ich folgende Zahlen:

Tabelle 4. Einfluss des Retrogradierens auf die Geschwindigkeit, mit welcher Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung von Malzdiastase angegriffen wird.

Dauer der Einwirkung	Prozent gelöste Substanz		
	frisch (1 Stunde alt) in Prozent	altbacken (24 Stunden alt) (in Prozent)	nicht verkleistert (Mehl) in Prozent
15 Minuten	24·4	12·8	7·0
1½ Stunden	37·1	20·9	8·3
3 „	41·1	22·1	8·7
4½ „	45·3	24·5	9·0

Auch in der Geschwindigkeit, mit welcher die Malzverdauung stattfindet, retrogradiert also die Stärke beim Altbackenwerden des Brotes ein Stück weit in die Richtung des nicht verkleisterten Zustandes.

[1]) Onderzoekingen enz., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 184. [2]) Teig für holländisches Weizenbrot enthält 60 Teile Wasser pro 100 Teile lufttrockenes Mehl. [3]) Im Metallschälchen eingedampft bricht die Substanz beim Eintrocknen, so dass das Wasser entweichen kann; im Glasschälchen nicht.

Mit anderen amylolytischen Fermenten — Ptyalin (Speichel) und Pankreatin — habe ich damals ähnliche Unterschiede bekommen für die Geschwindigkeit, mit welcher eine zum ersten Grade verkleisterte Weizenstärke sich löst[1]).

4. Was die Röntgenversuche lehren.

Die oben im 2. Abschnitt besprochene, damals nicht eindeutig zu beantwordende Frage — ob das Retrogradieren der Weizenstärke im ersten und im zweiten Grade der Verkleisterung nur verschiedene Intensitäten des gleichen Prozesses oder wesensverschiedene Erscheinungen sind — lässt sich jetzt mittels der Röntgenspektrographie behandeln. Denn — wie wir in der XIV. Abhandlung[2]) gesehen haben — weist Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung ein Kristallspektrum auf (vielleicht mit überlagertem amorphem Ring) — ein sogenanntes V-Spektrum[3]) —, im zweiten Grade der Verkleisterung ein amorphes Spektrum. Ein Teil lufttrockene Stärke mit einem Teil Wasser erhitzt, gibt das erstgenannte, mit zwei oder mehr Teilen Wasser erhitzt das zweitgenannte Diagramm[4]).

Die Weizenstärke befindet sich daher im ersten und im zweiten Grade der Verkleisterung in anscheinend verschiedenen Modifikationen; im ersten Grade der Verkleisterung ist sie kristallinisch (eventuell zum Teil kristallinisch), im zweiten Grade der Verkleisterung hat sie das Röntgenspektrum einer amorphen Substanz.

Dementsprechend ist auch die Erscheinung des Retrogradierens in beiden Fällen eine etwas verschiedene. Zwar entsteht in beiden Fällen bei der Retrogradation eine Modifikation mit B-Spektrum; aber im ersten Falle entsteht diese aus der vorhergenannten Modifikation mit V-Spektrum, im zweiten Falle aus einer amorphen wässerigen Lösung.

Unsicher bleibt vorläufig, ob das V-Spektrum in diesem Falle ein reines Kristallspektrum ist, oder ob die zwischen den 4′- und 6′-Grenzen liegende Schwärzung den Wert eines amorphen Ringes hat.

Beim Retrogradieren entsteht in beiden Fällen eine Substanz mit B-Spektrum. Beim Kleister ist es eine Substanz mit voll entwickeltem

[1]) Dieselben werden in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe behandelt werden, welche sich besonders mit dem Unterschied in Verdaulichkeit von frischem und altbackenem Brote — in vitro und im Tierkörper — beschäftigen wird.
[2]) XIV. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 129. [3]) Siehe I., III. und VIII. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 37, 67; (A) **158** (1932) 321.
[4]) XIV. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 129.

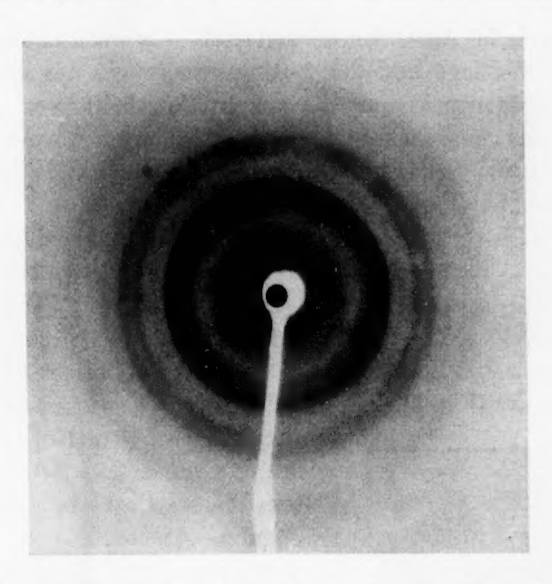


Fig. 2. Röntgenspektrum von Amylocoagulose (im Sinne von ROUX und MAQUENNE).
Rest von retrogradiertem Kartoffelstärkekleister nach der Malzverdauung.

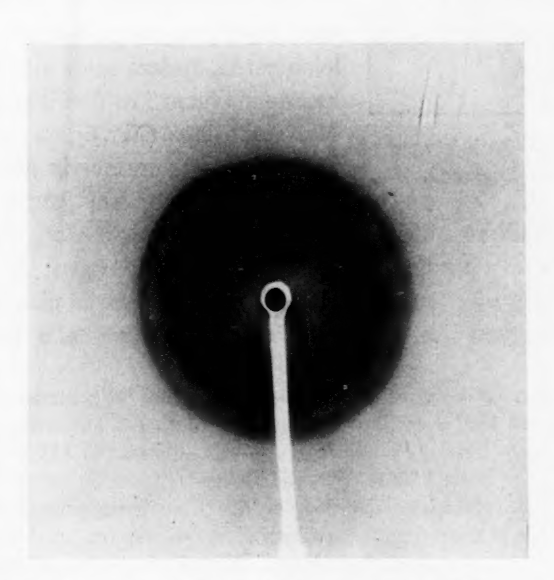


Fig. 3. Röntgenspektrum von Weizenstärke, welche mit 20% zugefügtem Wasser 2 Stunden auf 100° C erhitzt wurde.
Unverändertes A-Spektrum.

B-Spektrum, beim Altbackenwerden sind — in wechselndem Grade — die 6^a- und 6^b-Ringe und der 1-Ring geschwächt bis unsichtbar.

Das Röntgenspektrum der nach Vorschrift von Roux und Maquenne aus gealtertem Stärkekleister isolierten Amylocoagulose ist ein B-Spektrum, welches durch recht scharfe Kristallinterferenzen charakterisiert ist (Fig. 2) [1]).

Bei Weizenstärke, welche mit 20 bis 50 % zugefügtem Wasser erhitzt worden war — siehe Tabelle 3 — wurden Mischdiagramme gefunden: Überlagerung von A- und V-Spektrum, V-Spektrum um so intensiver, je mehr Wasser beim Erhitzen auf 100° C anwesend war [2]). Bis mit 20 % zugefügtem Wasser liegt ein reines unverändertes A-Spektrum vor (Fig. 3). Diese Tatsache zeigt, wie schön Röntgenspektrum und Quellungsvermögen symbat gehen. Bei 50 bis 60 % zugefügtem Wasser liegt ein reines V-Spektrum (ohne A) vor.

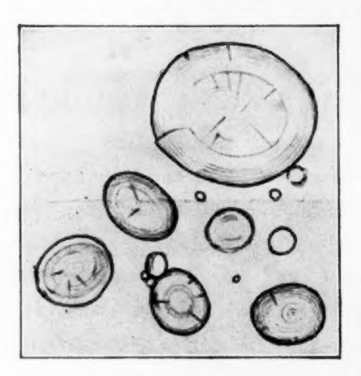


Fig. 4. Weizenstärkekörner im nativen Zustande.

5. Was lehrt die mikroskopische Untersuchung?

Weizenstärkekörner im ersten Grade der Verkleisterung erhält man [3]) am leichtesten, indem man ein Stück Brotkrume in einem Tropfen Wasser zerzupft. Man sieht dann (Fig. 5), das die grösseren Stärkekörner nur mässig gequollen sind und dass sich nur eine ganz kleine Kernhöhle in denselben entwickelt hat. Die Umrisse sind oft rund, oft sind Eindrücke da von benachbarten Stärkekörnern; in der Hitze sind die aufgequollenen Stärkekörner offenbar etwas plastisch [4]). Die Anisotropie haben im holländischen Weizenbrot alle Stärkekörner

[1]) Ein besonders scharfes bzw. ein noch schärferes B-Spektrum findet man bei retrogradierter auf 155° C erhitzter Stärkelösung bzw. bei Amylodextrin (im Sinne W. Nägelis); siehe VIII. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 321, bes. S. 331 bis 333. [2]) Es fällt schwer, die Masse vollkommen gleichmässig zu verkleistern, weil die verkleisternden Körner der Umgebung Wasser entziehen; es gelang aber doch genügend gute Mittelwerte zu bekommen. [3]) Eine folgende Abhandlung kommt auf diese veränderten, beim Retrogradieren auftretenden B-Spektren zurück. [4]) Regelmässige Formen von Stärkekörnern im ersten Grade der Verkleisterung erhält man beim zweistündigen Erhitzen von Weizenstärke auf etwa 62° C.

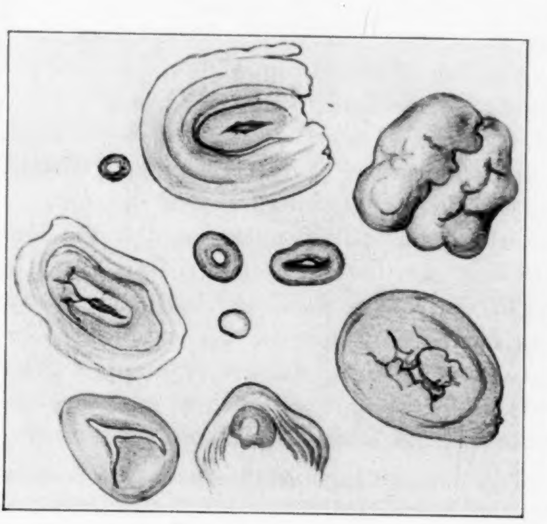


Fig. 5. Weizenstärkekörner aus frischem Brot (Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung).

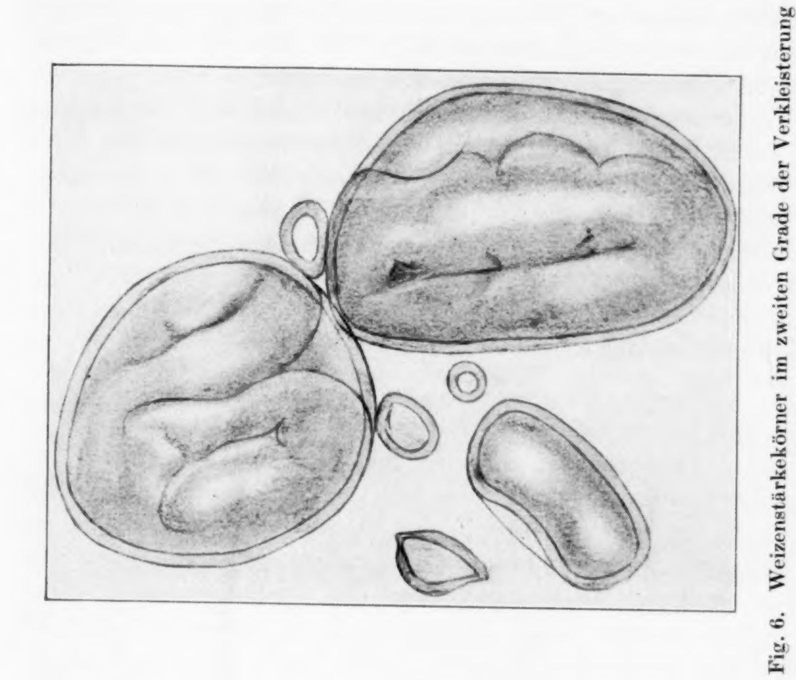


Fig. 6. Weizenstärkekörner im zweiten Grade der Verkleisterung (als Blasen).

Fig. 4 bis 6 sind bei gleicher Vergrösserung gezeichnet.

verloren[1]); solches Brot wird aus wasserreichem Teig gebacken (60 Teile Wasser auf 100 Teile lufttrockenes Mehl). Fig. 4 bringt zum Vergleich die unveränderten Stärkekörner aus Weizenmehl.

Verdünnter Weizenkleister besteht aus Blasen, welche viel grösser sind, deren Inhalt Amylose, deren Wand Amylopektin ist (Fig. 6).

Beim Retrogradieren befindet die Stärke sich daher in beiden Fällen nicht in dem gleichen Zustande. Im ersten Grade der Verkleisterung haben die beiden Bestandteile sich noch nicht entmischt, im Kleister haben sie sich weitgehend entmischt und retrogradieren beide für sich ohne sich dabei so stark beeinflussen zu können.

6. Über den Zusammenhang der einzelnen Änderungen beim Retrogradieren im ersten Grade der Verkleisterung.

Beim Altbackenwerden liegen die Verhältnisse einfacher wie beim Retrogradieren von Stärkekleister, weil die Hohlräume, welche sich durch die Verkleisterung in den Stärkekörnern gebildet haben, nur klein sind. Eine Abnahme des Dekantatvolums weist daher ceteris paribus eindeutig auf eine Abnahme des Quellungsvermögens der Stärke hin (während beim Kleister auch ein Zusammenfallen der prallgefüllten Blasen im Spiele sein kann). Analysieren wir daher zuerst den Fall der Retrogradation im ersten Grade der Verkleisterung.

Die einfachste Hypothese, die man dann machen kann, ist folgende: die Abnahme des Quellungsvermögens ist die Folge der Änderung des Röntgenspektrums ($V \rightarrow B$). Ist diese Hypothese richtig, so müssen beide Grössen sich immer symbat verändern; nie darf eine Dissoziation dieser beiden Änderungen auftreten. In der nächsten (XXI.) Abhandlung dieser Reihe wird diese These ausführlich experimentell geprüft werden.

Man wird dann annehmen können, dass die Modifikation mit B-Spektrum weniger hydrophil ist als diejenige mit V-Spektrum, und könnte damit gleichzeitig die erhöhte Quellung beim Übergang der rohen Stärke in den ersten Grad der Verkleisterung erklären. Die andere Alternative wäre, dass gleichzeitig zwei, im Grunde verschiedene, Prozesse sich abspielen: einmal der Übergang der Stärke in eine andere Modifikation, andererseits eine kolloid-

[1]) Bei der Untersuchung einzelner Stärkekörner zwischen gekreuzten Nicols (bei Anwendung eines Gipsplättchens 1. Ordnung) bleibt die Farbe unverändert; dickere Schichten Brotkrume können eine schwache Anisotropie aufweisen — welche Tatsache noch näher geklärt werden muss.

chemische Änderung vom Typus einer Synaerese (also etwa eine dichtere Packung der Primärteilchen des Gels). Wenn aber diese beiden Prozesse im Grunde zwei verschiedene sind, müsste es möglich sein, sie voneinander zu trennen. Deswegen scheint mir die vorher erwähnte, in der folgenden Abhandlung zu besprechende Untersuchung nach der Dissoziationsmöglichkeit beider Prozesse so besonders wichtig für unsere Auffassung der Erscheinungen. Sollte ein einziges Mal eine Dissoziation auftreten und zwar so, dass sie sicher nicht auf einem experimentellen Irrtum beruht, so wäre damit die Hypothese hinfällig. Nehmen wir aber vorläufig an, dass sie richtig ist.

Wie verhält sich dann dazu die Abnahme der Menge löslicher Amylose? Ist sie eine Folge des gleichen Prozesses oder im Grunde ein Vorgang sui generis? Wir wollen uns zur Beantwortung dieser Frage zuerst folgende vorlegen: Handelt es sich hier um eine Abnahme derjenigen Menge Stärke, welche wasserlöslich ist, oder um eine Abnahme der Löslichkeit? Bei einem kolloiden System kann man bekanntlich diese Frage nicht so scharf wie bei kristalloiden Substanzen stellen, aber wir wollen ihr doch so gut wie möglich nachgehen. Ich habe in den Jahren 1912 bis 1917 folgenden Versuch ausgeführt[1]). Weizenbrot (Wasserbrot) wurde mit verschiedenen Wassermengen, aber sonst in der genau gleichen Art auf der Schüttelmaschine ausgezogen (24 Stunden lang). Diese Extrakte wurden klar filtriert, ein aliquoter Teil wurde zu einem kleinen Volum eingedampft, mit Alkohol gefällt, auf ein gewogenes Filter abfiltriert und die Amylose trocken gewogen[2]). Ich fand:

Tabelle 5. Einfluss der Menge Wasser, mit dem extrahiert wird, auf die gefundene Menge lösliche Amylose bei Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung.

Alter der Brotkrume	ausgezogen mit	lösliche Amylose (als % der Menge Brotkrume) erste Versuchsreihe	lösliche Amylose (als % der Menge Brotkrume) zweite Versuchsreihe
frisch (1 Stunde alt)	500 cm³ Wasser	5·04	4·74
	250 „ „	—	5·39
	175 „ „	4·97	4·95
altbacken (48 Stunden alt)	500 „ „	2·19	2·76
	250 „ „	1·87	2·88
	175 „ „	2·41	2·77

[1]) Onderzoekingen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 24. [2]) Für die genaue Vorschrift zur Bestimmung der Menge lösliche Amylose in Brotkrume siehe II. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 60, bes. S. 66.

Also: es ziehen viel und wenig Wasser praktisch gleich viel lösliche Amylose aus der zum ersten Grade der Verkleisterung gebrachten Stärke aus; ebenso stimmen die Mengen überein, welche viel und wenig Wasser aus der retrogradierten Stärke ausziehen. Man kann daher sicher nicht behaupten, dass die Löslichkeit abnimmt; es nimmt viel eher die Menge ab, welche wasserlöslich ist.

Diese Tatsache berechtigt die Vermutung, dass die Abnahme der löslichen Amylose ein Vorgang sui generis ist, welche zwar mit der Abnahme des Quellungsvermögens symbat geht — weil beide engverwandte Vorgänge sind —, aber dass die beiden Vorgänge sich unter geeigneten Umständen dissoziieren liessen. Tatsächlich wurde schon im Jahre 1915 danach gesucht und gefunden, dass bei Brot, das 14 Tage lang mit 0·5 cm^3 Aldehyd aufbewahrt worden war, eine solche Dissoziation nachzuweisen ist: das Quellungsvermögen konnte noch fast den Wert für frisch haben, während bei der löslichen Stärke der Wert für altbacken schon fast erreicht war[1]).

Weitere Abhandlungen werden untersuchen, ob diese Vorstellung über den Zusammenhang der einzelnen Änderungen beim Altbackenwerden sich bestätigt, oder ob sie von einer komplizierteren abgelöst werden muss.

7. Über den Zusammenhang der einzelnen Änderungen beim Retrogradieren im zweiten Grade der Verkleisterung.

Im zweiten Grade der Verkleisterung ist eine Abnahme des Dekantatvolums — wie gesagt — viel weniger eindeutig wie im ersten Grade der Verkleisterung; Zusammenfallen der bei der Verkleisterung prall gefüllten Blasen könnte hier mitwirken bei dem Zustandekommen einer Abnahme des Dekantatvolums. Da nachgewiesen ist, dass der Bläscheninhalt beim Retrogradieren zum Teil unlöslich wird, so ist wahrscheinlich hierdurch die Abnahme der Menge lösliche Amylose zu erklären, wenigstens zum Teil; um so mehr als auch dieser retrogradierte Bläscheninhalt sich bekanntlich nicht mit Jod färbt, wohl aber nach Lösen des Präzipitats in verdünnter Natronlauge und Neutralisieren derselben (Amylose-Fraktion).

Ob die Änderung des Röntgenspektrums ($V \rightarrow B$) sich bei Weizenkleister in erster Linie in den Blasenwänden oder im Blaseninhalt abspielt, muss experimentell noch näher geklärt werden. Unter diesen Umständen ist es noch nicht möglich, für das Retrogradieren im zweiten Grade der Verkleisterung eine Theorie über den

[1]) Onderzoekingen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 95 bis 97; siehe auch Abhandlung XXI dieser Reihe und Z. ges. Getreide-, Mühlen- und Bäckereiwesen **21** (1934) 65.

Zusammenhang der einzelnen Veränderungen vorzuschlagen. Diese Aufgabe bleibt einer späteren Abhandlung dieser Reihe vorbehalten, nachdem diesbezügliche experimentelle Arbeiten ausgeführt sein werden.

8. Welcher ist der Zusammenhang der Änderung der Malzresistenz mit den anderen Veränderungen beim Retrogradieren?

Noch viel schwieriger ist es zu verstehen, wie die Änderung der Malzresistenz mit den anderen Erscheinungen verknüpft ist. Hier bieten sich verschiedene Möglichkeiten, die es sich lohnt einmal auszudenken, damit man Arbeitshypothesen bekommt für die weitere Erforschung des Gebietes. Wir kommen dann zu den folgenden Möglichkeiten:

a) Es ist die Zunahme der Malzresistenz die Folge des Auftretens einer Modifikation mit anderem Röntgenspektrum.

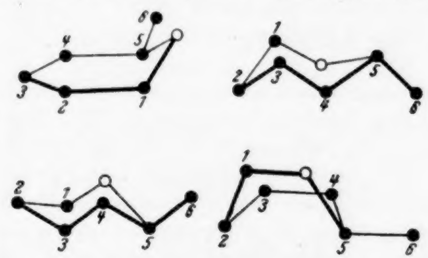


Fig. 7. Einige mögliche Formen des pyranoiden $C_6H_{10}O_5$-Ringes.

b) Es ist die Zunahme der Malzresistenz die Folge einer chemischen Änderung der Stärke, etwa eines Überganges in eine Form mit anderer sterischer Konfiguration des pyrânoiden $C_6H_{10}O_5$-Ringes (Fig. 7)[1]).

c) Es ist endlich die Zunahme der Malzresistenz die Folge einer Änderung des kolloiden Zustandes der Stärke.

Das zur Zeit vorliegende Tatsachenmaterial scheint mir völlig ungenügend, um zwischen diesen Auffassungen zu wählen. Besonders unklar ist dabei, welche Rolle das Partialenzym der Malzdiastase, welches WOLFF und FERNBACH[2]) Amylocoagulase genannt haben, bei dem Entstehen der malzresistenten Substanz spielt. (Die geringere Malzresistenz der retrogradierten Substanz in Brot [verglichen mit Kleister] könnte mit der geringeren Schärfe des B-Spektrums zusammenhängen, aber dieser Zusammenhang ist noch sehr unsicher.)

---

[1]) Siehe KATZ, J. R. und WEIDINGER, A., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51** (1932) 842. [2]) WOLFF, J. und FERNBACH, A., C. R. Acad. Sci. Paris **137** (1903) 718.

Ich werde versuchen, durch systematische Versuche, welche in späteren Abhandlungen dieser Reihe beschrieben werden, den Zusammenhang der Malzresistenz mit den eigentlichen Äusserungen des Retrogradierens zu studieren. Meinem Gefühle nach ist es im Grunde ein Missgriff von Maquenne und Roux gewesen, dass sie die Retrogradation der Stärke so einseitig mittels der Malzresistenz studiert haben. Freilich haben sie mit diesem krummen Stock einen rechten Schlag geführt, indem sie so erst einmal den Begriff des Retrogradierens prägen konnten. Aber für uns spätere Forscher haben sie dadurch den an sich viel einfacheren Begriff des „Retrogradierens der Stärke", das im Grunde nichts mit Malzresistenz zu tun hat[1]), mit der ganzen verwickelten Frage der Malzresistenz beschwert. Und jetzt können wir leider die Erscheinung des Retrogradierens nicht für geklärt betrachten, bevor wir auch dieses komplizierte Problem der Malzresistenz mit zur Klärung gebracht haben[2]).

[1]) Ich darf in diesem Zusammenhang an Maquennes eigene Definition des Retrogradierens aus dem Jahre 1903 erinnern (S. 322, Fussnote 2), „Rückkehr in eine Form, welche der unverkleisterten Stärke eng verwandt ist". Von Malzresistenz wird in dieser Definition überhaupt nicht gesprochen. [2]) Unklar musste in dieser Abhandlung die schwierig zu entscheidende Frage bleiben, ob die diffuse Schwärzung, welche im *V*-Spektrum zwischen den Grenzen 4′ und 6′ liegt, den Wert eines amorphen Ringes hat oder nicht. Auf diese Frage wird eine folgende Abhandlung der Reihe zurückkommen, welche dann c. q. auch die Frage diskutieren wird, inwieweit die Substanz mit *B*-Spektrum sich aus dem amorphen Anteil bilden könnte.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXI. Über den Zusammenhang zwischen röntgenspektrographischen Änderungen einerseits und Änderungen im Quellungsvermögen und in der Menge löslicher Amylose andererseits beim Retrogradieren der Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung (beurteilt nach Versuchen über die Hemmung des Altbackenwerdens des Brotes).

Von

J. R. Katz und **A. Weidinger.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 34.)

Wärme, Kälte, zu viel und zu wenig Wasser, halten Brot frisch, verhindern also das Retrogradieren aus dem ersten Grade der Verkleisterung. Den gleichen Effekt haben Aldehyde und alkalische Substanzen, während Ketone diese Wirkung nicht haben.

Bei allen diesen Hemmungen gehen der Einfluss auf Röntgenspektrum und auf Quellungsvermögen (Dekantatvolum) durchaus symbat — wie sich bei einer sehr sorgfältigen Prüfung herausstellte. In fast allen Fällen geht auch die Änderung der löslichen Amylose symbat, aber in einem Falle gelang es dieselbe von den anderen Veränderungen zu dissoziieren.

Die Hypothese wurde geprüft, dass im ersten Grade der Verkleisterung die Abnahme des Quellungsvermögens Folge ist des Überganges in eine andere Modifikation, während der Rückgang der Menge lösliche Amylose ein eng verwandter, aber doch mehr oder weniger unabhängiger Prozess ist. Die Hypothese wurde bestätigt gefunden.

1. Problemstellung; Schwierigkeit der experimentellen Untersuchung.

Der eine von uns hat in den Jahren 1912 bis 1917 nachgewiesen, dass beim Altbackenwerden des Brotes das Quellungsvermögen — gemessen durch das Dekantatvolum — und die Menge lösliche Stärke — welche sich nach einem Standardverfahren aus dem Brote ausziehen lässt — abnehmen. Diese beiden Änderungen erwiesen sich als gut messbar und äusserst charakteristisch für das Altbackenwerden: wird die Erscheinung gehemmt oder hintangehalten, so werden die beiden

[1]) Siehe XX. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 321.

genannten Faktoren entsprechend beeinflusst[1]). Sie liessen sich daher als Basis für eine exakte, quantitative Untersuchung über die Wirkung der Einflüsse, welche das Altbackenwerden beeinflussen, anwenden; und der eine von uns hat dann im Jahre 1917 eine solche, sehr ausführliche, Untersuchung veröffentlicht[2]).

Inzwischen wurde im Jahre 1927 nachgewiesen, dass beim Altbackenwerden des Brotes noch eine weitere, ebenso charakteristische Änderung auftritt: die Änderung des Röntgenspektrums. Im frischen Zustande weist das Brot ein *V*-Spektrum auf (Fig. 1), im altbackenen Zustande eine Überlagerung von *V*- und *B*-Spektrum[3]) in nahezu gleicher Intensität (Fig. 2)[4]).

Wir wollen jetzt untersuchen, wie die röntgenspektrographischen und die beiden anderen Veränderungen der Stärke beim Altbackenwerden zusammenhängen.

Die Frage erhebt sich, ob überall eine Parallele besteht zwischen dem Röntgenspektrum einerseits, dem Quellungsvermögen und der Menge wasserlöslicher Amylose andererseits. Wo die älteren Untersuchungen — wie wir in der Folge noch ausführlicher anführen werden — darauf hindeuten, dass die Menge wasserlöslicher Amylose und die Grösse des Quellungsvermögens zwar fast überall parallel gehen, in einigen Punkten aber deutlich auseinander gehen — so dass es fraglich war, ob sie Äusserungen der gleichen Grundveränderung oder zwei verschiedene, aber verwandte Änderungen sind[5]) —, muss diese Untersuchung gründlich und bis in Einzelheiten durchgeführt werden.

Wir haben das vorläufig in der Weise gemacht, dass wir den Einfluss derjenigen Faktoren studieren, welche nach den Untersuchungen aus den Jahren 1912 bis 1917 das Brot frisch halten, und untersuchen, ob sie auf das Röntgenspektrum genau den gleichen Einfluss haben wie auf die Änderung der beiden anderen physiko-chemischen Grössen,

[1]) Katz, J. R., Chem. Weekbl. **1912**, 531 und 1023; Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **95** (1915) 104, 147; **96** (1916) 288, 314; Onderzoekingen over het versch houden van het brood in verband met het vraagstuk van den nachtarbeid der bakkers, Diss., Amsterdam 1917 (weiterhin kurz angeführt als: Untersuchungen usw.); deutsche Neuauflage: Z. ges. Getreide-, Mühlen- und Bäckereiwesen; erscheint ab Juli 1933 in monatlichen Beiträgen. [2]) Katz, J. R., loc. cit. [3]) Die 6-Ringe sind oft nicht deutlich sichtbar; häufig fehlt auch der in Fig. 2 sichtbare 1-Ring. [4]) Katz, J. R., X-ray spectrography of starch, in Walton, R. P., A comprehensive survey of starch chemistry, 1928, McGraw Hill, New York, S. 68; Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 37. [5]) Siehe Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 138 bis 139.

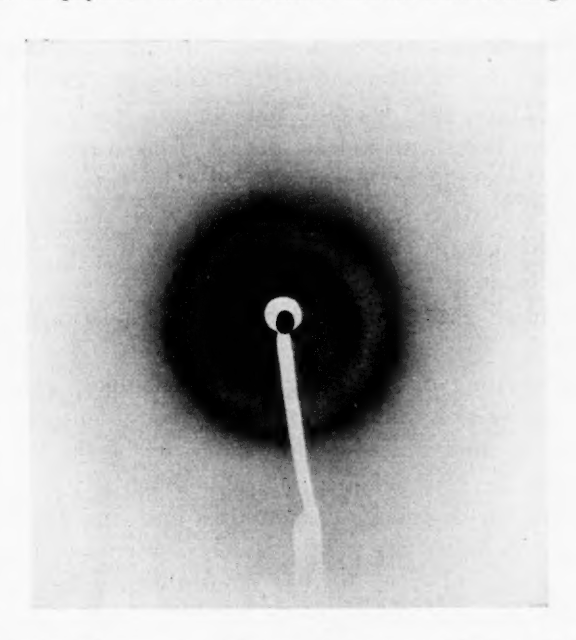


Fig. 1. Röntgenspektrum von frischem Weizenbrot (Krume), *V*-Spektrum.

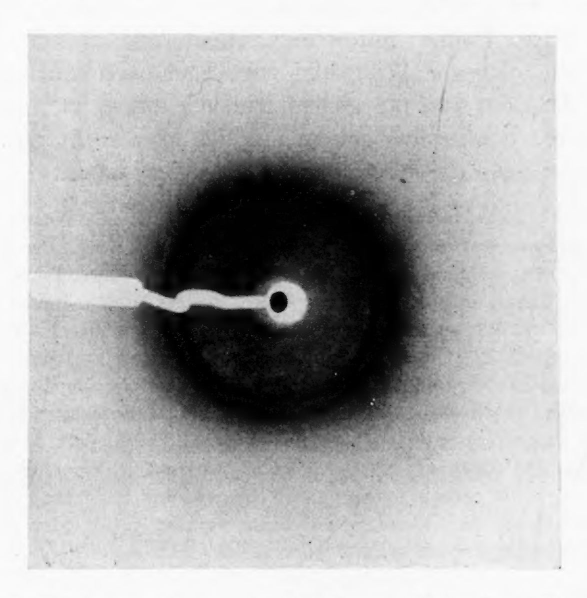


Fig. 2. Röntgenspektrum von altbackenem Weizenbrot (Krume).
V- + *B*-Spektrum.

oder ob Diskrepanzen vorliegen. Dadurch wird ein vorläufiges Tatsachenmaterial zur Beurteilung der einschlägigen Frage gesammelt.

In den Jahren 1912 bis 1917 hat der eine von uns gezeigt, dass fünf Einflüsse bestehen, welche das Altbackenwerden des Brotes hemmen (bzw. verhindern, wenn in genügender Intensität wirkend)[1]. Diese Einflüsse sind: Wärme, Kälte, zu viel Wasser, zu wenig Wasser, Zufügung gewisser Substanzen (wie Aldehyde und alkalische Substanzen).

Die wichtige Frage, ob die genannten Änderungen beim Altbackenwerden genau miteinander symbat gehen oder nicht — von deren Beantwortung die Deutung der Erscheinung weitgehend abhängt[2] — erwies sich als experimentell ausserordentlich heikel. Im Anfang wurden immer wieder sich widersprechende Ergebnisse erhalten, so dass die Entscheidung, ob diese schon seit einiger Zeit mit dem vorliegenden Ergebnis ausgeführte und im Druck stehende Untersuchung definitiv als richtig zu betrachten sei, immer wieder verschoben werden musste. Bei der Weiterführung der Arbeit traten immer wiederum neue Diskrepanzen auf. Untersuchungen über Brot und Stärke sind dafür bekannt, dass sie oft besonders schwierig sind, weil sie nur bei genau vergleichbarer Ausführung der Parallelversuche klare, immer miteinander übereinstimmende Ergebnisse bringen. Ein solcher Fall lag hier vor. Erst nach und nach lernten wir so zu arbeiten, dass der gleiche Versuch immer zum gleichen Ergebnis führte. Schliesslich gelang uns das aber recht gut. Und die jetzt mitgeteilten Ergebnisse können als sicher gelten.

Besondere Schwierigkeiten machte das bei 2° bis 3° C unter Wasser aufbewahrte Brot, da es sich nur sehr schwer durch Alkohol entwässern lässt. Demzufolge retrogradiert es vor oder während der Aufnahme in unkontrollierbarer Weise. Schliesslich gelang es uns, diesen störenden Einfluss sicher zu überwinden, indem wir das aufgeweichte Brot mit Wasser durch ein Metallsieb rieben, die 20fache Menge Alkohol zufügten, dann mit 96%igem Alkohol ein paarmal abzentrifugierten, den Alkohol mit trockenem Äther verdrängten und endlich den Äther mit einem trockenen Luftstrom verjagten. Es liess sich dann vollkommen reproduzierbar feststellen, dass Aufbewahren unter Wasser das Altbackenwerden völlig verhindert, sowohl bei 20° C wie bei 2° bis 3° C (während vorher ganz unerwartete Diskrepanzen aufgetreten waren). Da es — wie gesagt — von grosser theoretischer Bedeutung ist, zu wissen, ob Röntgenspektrum und Quellungsvermögen symbat gehen oder nicht, musste dieser Punkt durchaus sicher gestellt werden.

---

[1]) Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 53 bis 100.
[2]) Siehe XX. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 321.

Schwierigkeiten machte auch die Beurteilung der Röntgennegative, bis wir die Erfahrung gemacht hatten, dass man für diese Untersuchung nur voll beleuchtete und ziemlich lange entwickelte Negative gebrauchen kann. Wer ganz schleierfreie, kurz entwickelte Negative gebraucht, bleibt hier immer in Unsicherheiten stecken.

Um einen guten Masstab für die Röntgennegative von frisch gehaltener Brotkrume zu haben, untersuchten wir als Einleitung zu den eigentlichen Versuchen das Röntgenspektrum als Funktion der Zeit, während welcher das Brot bei 20° C aufbewahrt worden war.

Vergleichen wir die Figuren 1 bis 4. Bei frischem Brot findet man die scharfen linienförmigen Interferenzkreise 1′, 2′ und 3′, und überdies eine diffuse Schwärzung mit halb scharfen Rändern (4′ und 6′). Der Anfang des Altbackenwerdens zeigt sich nun in einer Verschärfung der 4′-Grenze. Etwas später liegt dort eine deutliche linienförmige Interferenz, die 4-Interferenz des *B*-Spektrums. Diese linienförmige Interferenz wird jetzt nach und nach stärker, während die diffuse Schwärzung (zwischen 4′ und 6′) an Intensität verliert. Fig. 3 bringt das *V*-Spektrum in schematischer Form (Intensität der Linien durch Breite schematisiert), Fig. 4 das *B*-Spektrum in ähnlich schematisierter Form.

Wir bekamen folgende Ergebnisse:

Alter der Brotkrume (bei 20° C)	Röntgenspektrum	Dekantatvolum in cm³ (Mittelwert zweier Beobachtungen)	Lösliche Amylose in Prozent
1 Stunde	4′-Rand halb scharf	52½	3·81
6 Stunden	unverändert	44½	3·68
9 „	Spur Verschärfung von 4′	41	3·42
12 „	etwas mehr Verschärfung	39½	3·34
18 „	4-Ring sichtbar, schwach	—	—
24 „	4-Ring intensiver; 4 fast gleich intensiv wie 5′	36½	3·15
48 „	4 = 5′	34½	2·91
72 „	4 = 5′	34	—
7 × 24 „	4 ein wenig intensiver wie 5′	34	—

In 48 Stunden haben daher die Änderungen in der Stärke praktisch einen Endzustand erreicht; Röntgenspektrum und Quellungsvermögen gehen dabei symbat. Anscheinend treten die Röntgenveränderungen später auf als die beiden anderen Änderungen (welche miteinander symbat gehen; möglicherweise ist das nur die Folge der geringeren Empfindlichkeit der Röntgenmethode[1]).

[1]) Siehe XV. Abh., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 322, bes. Tabelle 2; man vgl. aber auch die noch ungelöste Frage, was die Schwärzung zwischen 4′ und 6′ bedeutet.

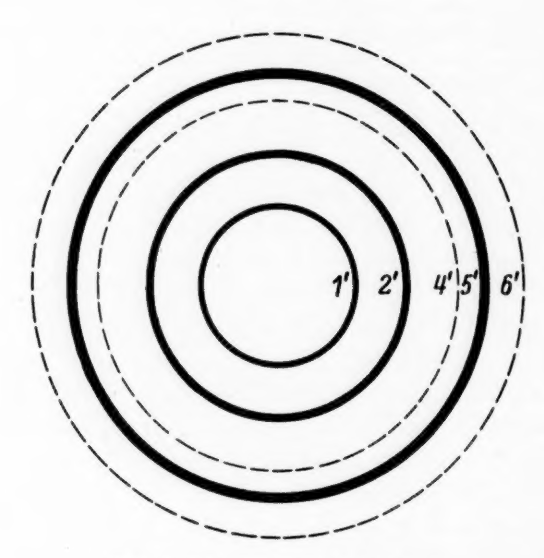


Fig. 3. Schema des *V*-Spektrums.

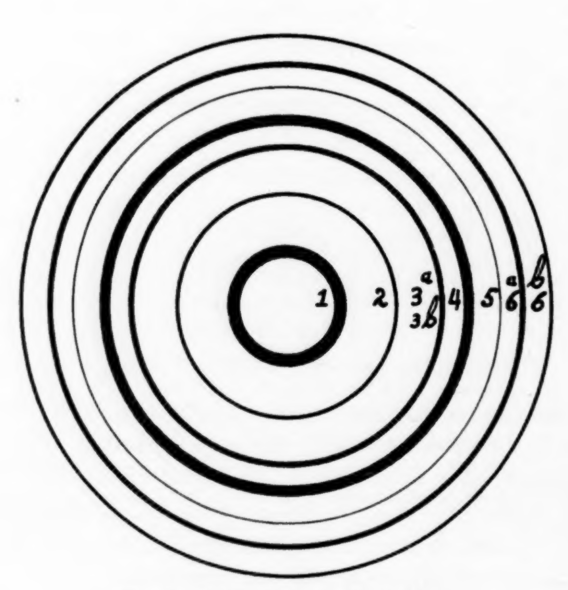


Fig. 4. Schema des *B*-Spektrums.

2. Faktoren, welche das Altbackenwerden der Brotkrume hemmen.

a) Hemmung durch Wärme.

Es wurde in den Jahren 1912 bis 1917 nachgewiesen, dass Wärme von 60° bis 70° C das Brot ganz frisch hält, Wärme von 40° C halb frisch; und dass dabei Gleichgewichte (Endzustände) vorliegen[1]. Solche Versuche werden am besten mit ganzen Broten ausgeführt, unter möglichster Vermeidung von Wasserverlust. In der II. Abhandlung dieser Reihe wurden einige kurze Versuchsreihen mitgeteilt[2]; wir wollen jetzt zwei ausführliche Versuchsreihen, welche sich über ein grösseres Temperaturgebiet erstrecken, anführen, damit dem Leser die Ergebnisse gegenwärtig sind. Die ganzen Brote wurden während 24 Stunden — ohne Wasserverlust — bei den angegebenen Temperaturen im Thermostaten aufbewahrt[3].

Es wurde nun der gleiche Versuch nochmals mit der gleichen Art von holländischem Weizenbrot wiederholt. Wie schon früher be-

Temperatur	Konsistenz		Dekantatvolum in cm³ [5]		Lösliche Amylose [6] in Prozent	
	Krümligkeit	Eindrückbarkeit [4]				
Erste Versuchsreihe.						
Frisch 2 Std. alt	frisch	0·160	51 51	**51**	4·02 3·96	**3·99**
60	frisch	0·150	47·5 47	**47·5**	4·03 3·97	**4·00**
50	fast frisch	0·132	46 46	**46**	3·78 3·76	**3·77**
40	halb altbacken	0·090	42 43	**42·5**	3·49 3·56	**3·53**
30	fast altbacken	0·060	42 42	**42**	3·32 3·26	**3·29**
17	altbacken	0·040	40 39·5	**40**	3·11 3·09	**3·10**
0	sehr altbacken	0·025	38·5 38	**38·5**	3·04 3·08	**3·06**

[1]) Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 53 bis 66; Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **95** (1915) 136, besonders S. 142—146. [2]) II. Abhandlung dieser Reihe, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 60. [3]) Untersuchungen usw., II. Teil, S. 59 und folgende. [4]) Eindrückbarkeit (siehe Untersuchungen usw., II. Teil, S. 40) ist die Tiefe, zu welcher ein Scheibchen (Diameter 22·5 mm) in die Brotkrume einsinkt bei 50 g Belastung. [5]) Von 10 g Brotkrume; für die Versuchstechnik zur Bestimmung des Dekantatvolums siehe Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 65. [6]) Für Versuchstechnik zur Bestimmung der löslichen Amylose siehe Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 66.

Temperatur	Konsistenz		Dekantatvolum in cm³ [2]		Lösliche Amylose [3] in Prozent	
	Krümligkeit	Eindrückbarkeit [1]				
		Zweite Versuchsreihe.				
Frisch (1 Std. alt)	frisch	0·098	50·5 47·5	**49**	3·02 3·04	**3·03**
60	frisch	0·082	47·5 46	**47**	3·03 2·81	**2·92**
50	fast frisch	0·066	47·5 46	**47**	2·79 2·80	**2·80**
40	halb altbacken	0·046	43·5 42·5	**43**	2·65 2·59	**2·62**
30	fast altbacken	0·026	41·5 40·5	**41**	2·46 2·44	**2·45**
17	altbacken	0·010	37·5 36	**37**	2·33 2·37	**2·35**
0	sehr altbacken	0·010	37 37	**37**	2·30 2·32	**2·31**

schrieben, hatte das 48 Stunden bei 60° C aufbewahrte Brot nach dem Entwässern mit Alkohol ein typisches Röntgenspektrum von frischem Brot[4]). Bei 40° C aufbewahrtes Brot (48 Stunden lang) gab jetzt ein Röntgenspektrum von halbwegs altbackenem Brot; der 4-Ring des *B*-Spektrums war eben sichtbar, ähnlich stark wie ihn Brot nach etwa 15 Stunden aufbewahren bei 20° C zeigt.

Es gehen daher beim Frischhalten durch Wärme Röntgenspektrum, Quellungsvermögen und Menge lösliche Amylose durchaus symbat.

Eine quantitative Schätzung des Altbackenheitsgrades aus dem Röntgenspektrum (Photometrieren der relativen Intensität des *B*- und des *V*-Spektrums) lässt sich wegen der überlagerten diffusen Schwärzung leider nicht mit grösserer Genauigkeit ausführen.

b) Hemmung durch Kälte.

Bewahrt man Brotkrume bei der Temperatur der flüssigen Luft (—185° C) 48 Stunden lang auf, so bleibt das Altbackenwerden völlig aus[5]). Das Gleichgewicht zwischen α- und β_B-Stärke ist „festgefroren" — wie fast jedes andere Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen bei dieser Temperatur festgefroren ist.

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 345. [2]) Vgl. Anm. 5, S. 345. [3]) Vgl. Anm. 6, S. 345. [4]) II. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 60. [5]) Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 67.

Die folgenden, in den Jahren 1912 bis 1917 erhaltenen Zahlen mögen dies belegen[1]):

	Konsistenz (Krümligkeit)	Quellungs-vermögen		Lösliche Amylose	
Erste Versuchsreihe					
Frisch (1 Stunde alt)	ganz frisch	47 49	**48**	4·25 4·40	**4·33 %**
Altbacken (48 Stunden alt) 17° C. .	altbacken	36 38	**37**	3·00 2·85	**2·93 %**
Frisch, nach 1 Stunde bei —185° C	ganz frisch	50 50	**50**	4·40 4·50	**4·45 %**
48 Stunden bei —185° C aufbewahrt	„ „	47 48	**47½**	4·30 4·40	**4·35 %**
Zweite Versuchsreihe					
Frisch (1 Stunde alt)	ganz frisch	50 49½	**50**	4·17 4·09	**4·13 %**
Altbacken (48 Stunden alt) 17° C. .	altbacken	34 35½	**35**	2·89 2·87	**2·88 %**
Frisch, nach 1 Stunde bei —185° C	ganz frisch	51 49½	**50½**	4·05 —	**4·05 %**
48 Stunden bei —185° C aufbewahrt	„ „	50½ 50	**50½**	4·08 4·09	**4·09 %**

Man sieht aus diesen Tabellen gleichfalls, dass das fast gänzliche Ausfrieren des Wassers (das bei —185° C sicher eintritt) an sich kein Retrogradieren der Stärke im ersten Grade der Verkleisterung hervorruft. Wo mehrfach in der Literatur angegeben wird, dass ein Stärkekleister (zweites Stadium der Verkleisterung freilich) nach dem Erfrieren und Auftauen retrogradiert sein soll, da mag es unterstrichen sein, dass im ersten Grade der Verkleisterung das Ausfrieren des Wassers nicht genügt, um ein Retrogradieren hervorzurufen.

Die röntgenspektrographische Untersuchung lehrt nun genau dasselbe wie die Untersuchung der beiden vorhergenannten physiko-chemischen Änderungen: eine 48 Stunden lang bei —185° C aufbewahrte Brotkrume hat ein reines *V*-Spektrum behalten; irgendeine Verwandlung der

[1]) Die 10 g Krume werden in ein Reagenzröhrchen eingeschlossen und möglichst eingestampft in demselben (um Kondensation von Wasser vorzubeugen); dann wird das Röhrchen abgeschmolzen, mit Blei beschwert und in das Dewar-Gefäss mit flüssiger Luft eingetaucht.

α- in die β-Stärke ist daher nicht nachweisbar. Ausfrieren des Wassers genügt — auch röntgenspektrographisch beurteilt — nicht, um ein Retrogradieren hervorzurufen.

c) Hemmung durch zu viel Wasser.

Wie schon vorher erwähnt, *hemmt eine starke Quellung in Wasser das Altbackenwerden der Stärke der Brotkrume vollkommen.* Übergiesst man ein Stück Brotkrume mit destilliertem Wasser, so genügt diese anscheinend so wenig eingreifende Prozedur, um das Altbackenwerden vollkommen zu unterdrücken. Diese Tatsache war eine der interessantesten Ergebnisse der Untersuchungen aus den Jahren 1912 bis 1917; denn die sonst bei Zimmertemperatur so ungemein schwer zu hemmende Umsetzung der α- in die β-Stärke wird durch ein einfaches Sättigen der Stärke mit destilliertem Wasser völlig unterbunden! Die Erscheinung bildet etwas Einzigartiges in kolloiden Systemen; wir kennen zu derselben keinen Analogiefall.

Nur durch diese Hemmung ist überhaupt das Bestimmen des Quellungsvermögens durch das Dekantatvolumen möglich (sonst würde man ja immer den Wert der *altbackenen* Stärke finden). Auch der bei der Ausführung der Bestimmungen des Quellungsvermögens so bequeme Umstand, dass man das Durchreiben des Brotes nicht sogleich auszuführen braucht, falls man es nur mit Wasser gesättigt hat, ist die Folge dieser Hemmung[1]).

Eine sehr grosse Anzahl Versuche hat bewiesen, dass man für das Dekantatvolumen die gleichen Zahlen findet, wenn man frisches

[1]) Da wir anfänglich Schwierigkeiten hatten bei der Entwässerung des bei 2° bis 3° C unter Wasser aufbewahrten Brotes (siehe Abschnitt 1), wurde nochmals nachgeprüft, ob vielleicht bei 2° bis 3° C die Bestimmung des Dekantatvolums zu anderen Zahlen führen würde als bei 20° C. Es zeigte sich, dass das nicht der Fall war. Die folgenden Zahlen mögen dies belegen (jede Bestimmung des Dekantatvolums wurde in triplo ausgeführt):

frisch 20° C		frisch 2° bis 3° C		altbacken 20° C		altbacken 2° bis 3° C	
44		42		31		30	
44	**43½**	43	**42½**	29	**30**	30	**30½**
43		43		30		31	

Es lässt sich daraus die praktische Schlussfolgerung ziehen, dass wer im warmen Klima diese Bestimmungen auszuführen hat, sie in einem mit Thermoregulator versehenen elektrischen Eisschrank ausführen kann.

Dagegen haben wir wiederholt festgestellt, dass bei 25° bis 30° C die Bestimmung des Dekantatvolums aufhört eine zuverlässige Methode zu sein, weil Gärungen auftreten (auch wenn man Toluol zugefügt hat).

Brot gleich durchreibt, oder wenn man es nach Sättigung mit Wasser 2 Tage unter Wasser stehen lässt und dann durchreibt[1]).

Im folgenden Versuch wurde das Dekantatvolumen von 10 g frischem, mit Wasser durchgeriebenem Brot fünfmal bestimmt, jedesmal neu umgeschüttelt, jedesmal nach 24 Stunden Absetzenlassen abgelesen. Nach 1 Woche hatte sich noch kein Retrogradieren bemerkbar gemacht — alles bei 15° bis 20° C (Vorbedingung ist natürlich der vollständige Ausschluss von Gärung und von bakteriellen Umsetzungen). Ohne Wasser ist das Brot in 24 bis 48 Stunden ganz altbacken geworden. Stehen unter Wasser hat (bei 15° bis 20° C) keine frischmachende Wirkung auf altbackenes Brot.

Nach wieviel Tagen unter Wasser stehen dekantiert	0	2	4	6	8
Dekantatvolumen von frischem Brot (1 Stunde alt) . .	**50**	**50**	**51**	**50**	**49½**
Dekantatvolumen von altbackenem Brot (48 Std. alt)	**34**	**34½**	**34**	**35**	**34**

Wie komplett die Hemmung durch Übermass Wasser ist, geht aus dem folgenden Versuch hervor. Proben von 10 g, frisch und altbacken (48 Stunden alt), wurden dem gleichen Brote entnommen und mit Wasser durch ein Seidensieb gerieben (80 Löcher pro Zentimeter). Dann wurde nach 24stündigem Absetzenlassen das Dekantatvolum bestimmt. Es waren dem frischen und dem altbackenen Brot bei dem Durchreiben mit Wasser die gleichen, unten verzeichneten Mengen Antiseptikum zugefügt worden. Die Gemische wurden in Stöpselflaschen 4 Monate lang aufbewahrt; dann wurde von neuem das Dekantvolum (nach 24stündigem Absetzenlassen) bestimmt. Es wurde gefunden, dass das Dekantatvolum sich in 4 Monaten praktisch nicht verändert hatte.

	1‰ $HgCl_2$		1‰ HgJ_2		1‰ Formalin		1‰ Phenol	
Frisch	47½ 48	**48**	47 47	**47**	48½ 47½	**48**	47½ 48	**48**
Frisch (Nach 4 Monaten)	47½ 48	**48**	46 45	**45½**	46½ 46	**46½**	50 53	**51½**
Altbacken	33½ 33½	**33½**	34 34½	**34½**	34 34½	**34½**	34 34	**34**
Altbacken (Nach 4 Monaten)	36 35	**35½**	36 36	**36**	36 37½	**37**	36 36½	**36½**

Das Ergebnis der Röntgenversuche geht wiederum gut symbat mit dem der Bestimmung des Quellungsvermögens: frische Brotkrume, welche 7 Wochen lang

[1]) Brot ist zum Feststellen des Einflusses des Wassergehaltes auf das Retrogradieren der Stärke im ersten Grade der Verkleisterung viel besser geeignet als Stärke, welche mit 50% Wasser auf 100° C erhitzt worden ist. Denn wegen der Porösität des Brotes hat man nur beim Brot die sichere Garantie, dass jedes Stärkekorn rechtzeitig vom Wasser erreicht worden ist (bei der Verkleisterung).

bei 2° bis 3° C unter Wasser aufbewahrt worden war, zeigte nach der Entwässerung mit Alkohol noch immer das Röntgenspektrum eines völlig frischen Brotes.

Wieviel das Minimum Wasser ist, welches Brotkrume[1]) aufnehmen muss, um eine vollständige Hemmung des Altbackenwerdens zu erfahren? Aus alten Versuchen LEHMANNS würde man schätzen höchstens 50%: LEHMANN[2]) gibt an, dass die von ihm untersuchte Brotkrume, wenn sie frisch war, etwa 16% in ihren Dimensionen zunahm (quoll), altbackene Brotkrume 6%[3]). Erstere Grössenzunahme entspricht einer Volumenzunahme von etwa 53%. Freilich untersucht LEHMANN eine andere Brotsorte als holländisches Weizenbrot; seine Quellungen dauerten 3 Tage.

Die folgenden Versuche aus den Jahren 1912 bis 1917 kommen aber bei holländischem Weizenbrot zu einer ähnlichen Zahl. 10 g Brotkrume wurde nur kurze Zeit in Wasser untergetaucht, durch schnelles Abpressen vom Übermass Wasser befreit, dann längere Zeit intensiv durchgeknetet, um das aufgenommene Wasser gleichmässig zu verteilen. Wägen ergibt die Menge des aufgenommenen Wassers. Indem man diese Prozedur in etwas verschiedener Art ausführt, kann man leicht eine Serie Brotmuster mit verschiedenem Wassergehalt herstellen. Sie wurden 19 Stunden lang in kleinen Stöpselflaschen unter Zufügen von etwas Toluol aufbewahrt, dann mit Wasser übergossen und durchgerieben usw. Es wurden bei 15° bis 20° C die folgenden Zahlen gefunden[4]):

Frisch (1 Stunde alt)	49 49	**49**	Altbacken (19 Stunden alt)	38 36	**37**

Menge aufgenommenen Wassers in Gramm pro 10 g Brotkrume	Quellungsvermögen (Dekantatvolumen)		Menge aufgenommenen Wassers in Gramm pro 10 g Brotkrume	Quellungsvermögen (Dekantatvolumen)	
0·75	41 38	**39½**	5·38	48·5 46·5	**47½**
2·38	42·5 42·5	**42½**	6·40	49 49	**49**
3·05	44½ —	**44½**	8·00	49 50	**49½**
4·35	46 46	**46**			

[1]) Bei holländischem Weissbrot besteht die Krume durchschnittlich aus 52 Gew.% Wasser und 48 Gew.% Trockensubstanz. [2]) LEHMANN, Arch. f. Hyg. **21**, 239. 1894. [3]) Beim holländischen Weizenbrot liess sich diese Zahl nicht bestimmen; die in Wasser aufgeweichte Brotkrume war zu weich und deformierbar, um ein exaktes Messen der Grössenzunahme zu gestatten. [4]) KATZ, J. R., Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam 1917, S. 75.

Die röntgenspektrographische Untersuchung des unter Wasser aufbewahrten Brotes geschah so, dass wir das Wasser scharf abpressten und das fein zerpfückte Präparat, gründlich alkoholentwässert, aufnahmen. Es liess sich nun leicht und sicher nachweisen, dass Brotkrume, welche 2, 4 oder 6 Tage unter Wasser bei 15° bis 20° C aufbewahrt worden war, ein unverändertes *V*-Spektrum zeigte. Altbackenes Brot, 6 Tage lang unter gleichen Umständen in Wasser aufbewahrt, gab noch immer ein unverändertes Spektrum von altbackenem Brot.

Brot, wie oben mit verschiedenen Mengen Wasser aufbewahrt, zeigte bei 20 % Wasser starke Hemmung im Auftreten des *B*-Spektrums, bei 50 % bis 60 % Wasser lag ein reines *V*-Spektrum vor.

Es besteht also gute Übereinstimmung zwischen den röntgenspektrographischen Ergebnissen und den Bestimmungen des Dekantatvolumens; eine Dissoziation wurde nicht aufgefunden. Die dritte Änderung — Menge löslicher Amylose — wurde hier nicht verfolgt, da ihre Anwendung nicht unter genau vergleichbaren Umständen geschehen wäre (und ihr gutes Stimmen eben von der Anwesenheit genau vergleichbarer Umstände abhängig ist).

Zur Erklärung dieser Hemmung könnte man annehmen, dass der Übergang von α- in β-Stärke von Wasser gehemmt wird. Es liegt dann der Schluss nahe, dass das zusammenhängt mit einer kleineren Wasserbindung in der β-Form (sei es in kolloidchemischer oder in chemischer Bindung). Doch bleibt dann dunkel, warum altbackenes Brot in Wasser von Zimmertemperatur nicht frisch wird[1]).

d) Hemmung durch zu wenig Wasser.

Es wurde in den Jahren 1912 bis 1917 gefunden, dass ein Mangel an Wasser, falls er erheblich ist, das Altbackenwerden der Stärke im Brot völlig aufheben kann. Da es nicht gelang, der Brotkrume genau definierte Wassermengen gleichmässig zu entziehen, ohne dass sie gleichzeitig schon zum Teil altbacken wurde, musste man einen Umweg einschlagen. Brotkrume wurde bei 90° bis 95° C schnell getrocknet. Bei dieser Temperatur konnte sie nicht altbacken werden. Dieses getrocknete Brot wurde nun nicht zu fein pulverisiert und sehr trocken aufbewahrt. Proben von 5 g wurden in kleinen Exsikkatoren, alle

[1]) Eine besondere Abhandlung dieser Reihe wird dem Einfluss des Wassergehaltes auf das Retrogradieren gewidmet werden; es wird dann obige Frage ausführlich analysiert werden.

von der gleichen Grösse und Form, über Schwefelsäure-Wassergemische von verschiedener Konzentration gestellt; sie nahmen Wasser auf, und zwar um so mehr, je verdünnter das Schwefelsäuregemisch. Nach 48 Stunden wurden die Proben gewogen, um den Wassergehalt festzustellen. Dann wurde deren Altbackenheitsgrad festgestellt. Die Bestimmung des Quellungsvermögens ist uns hier nicht gelungen; nach dem einmaligen scharfen Austrocknen gaben die Proben keine gut gleichmässigen und reproduzierbaren Werte für das Dekantatvolumen. Dagegen gelang die Bestimmung der Menge löslicher Amylose sehr gut. Es wurde 24 Stunden lang auf der Schüttelmaschine ausgezogen; auffällig ist, wie besonders schön die Duplobestimmungen des getrockneten Brotes untereinander übereinstimmen.

Bei diesem Versuche wurden die folgenden Zahlen gefunden[1]):

Alte Versuchsreihe (aus den Jahren 1912 bis 1916).

Wasserdampfspannung d. Schwefelsäure-Wassergemisches als Teile der maximalen Spannung des Wassers	Aufgenommene Menge Wasser per 100 g trockener Brotkrume		Gehalt an löslicher Amylose in Prozent		Abnahme des Gehalts an löslicher Amylose in Prozent	Abnahme als Bruchteil der maximalen Abnahme
0·000	0·1 0·2	**0·15**	4·21 4·19	**4·20**	—	—
0·420	5·7 5·7	**5·7**	4·10 4·12	**4·11**	0·09	$\frac{8}{100}$
0·620	10·1 10·6	**10·4**	4·01 4·03	**4·02**	0·18	$\frac{16}{100}$
0·718	11·9 11·7	**11·8**	3·97 3·98	**3·98**	0·23	$\frac{20}{100}$
0·793	16·4 16·4	**16·4**	3·90 3·88	**3·89**	0·31	$\frac{27}{100}$
0857	20·0 20·0	**20·0**	3·77 3·74	**3·76**	0·45	$\frac{39}{100}$
0·915	29·8 30·0	**29·9**	3·50 3·56	**3·53**	0·67	$\frac{58}{100}$
0·965	44·6 44·1	**44·4**	3·34 3·44	**3·39**	0·81	$\frac{70}{100}$
0·999	— 68·8	**68·8**	3·04 —	**3·04**	1·16	$\frac{100}{100}$
0·999	73·8 75·8	**74·8**	3·03 3·05	**3·04**	1·16	$\frac{100}{100}$

[1]) Untersuchungen usw., Diss. Amsterdam 1917, II. Teil, S. 73.

Damals hate der eine von uns noch eine zweite Versuchsreihe bestimmt, bei welcher das getrocknete Brot nur kurze Zeit, etwa 20 Stunden, über den Schwefelsäure—Wassergemischen stehen blieb[1]). Leider wurde beim Schreiben der damaligen Monographie vergessen zu erwähnen, dass diese Proben bedeutend kürzere Zeit als in der ersten Versuchsreihe über den Schwefelsäure—Wassergemischen gestanden hatten. Dadurch entstand ein scheinbarer Widerspruch zwischen den beiden damals veröffentlichten Versuchsreihen: die aufgenommene Wassermenge war viel kleiner, und als Folge davon trat das Retrogradieren anscheinend erst bei einer höheren Wasserdampfspannung auf. Der Widerspruch zwischen den beiden Versuchsreihen ist aber nur ein scheinbarer.

Wir haben jetzt den Versuch noch einmal wiederholt, die Proben wiederum 48 Stunden über den Schwefelsäure—Wassergemischen stehen lassen und gleichzeitig das Röntgenspektrum des Brotes nach den 48 Stunden bestimmt; zu letzterem Versuch wurden die Proben mit Alkohol entwässert und dann trocken aufgenommen.

Versuchsreihe aus dem Jahre 1934 mit Berücksichtigung des Röntgenspektrums.

Dampfspannung des Schwefelsäure-Wassergemisches als Teile der maximalen Spannung des Wassers	Aufgenommene Menge Wasser per 100 g trockener Brotkrume	Gehalt an löslicher Amylose in Prozent	Abnahme des Gehalts an löslicher Amylose in Prozent	Abnahme als Bruchteil der maximalen Abnahme	Röntgenspektrum
0·000	—	3·81	—	—	reines *V*-Spektrum
0·414	8·6, 8·5 } 8·6	3·81, 3·82 } 3·82	—	—	„ „
0·515	8·8	3·80	—	—	„ „
0·697	12·2	3·71	0·10	$\frac{8}{100}$	unverändertes *V*-Spektrum
0·834	22·3, 22·4 } 22·4	3·50, 3·52 } 3·51	0·30	$\frac{24}{100}$	4′-Grenze verschärft
0·918	32·6	3·33	0·48	$\frac{38}{100}$	4 deutlich sichtbar, 4 erheblich schwächer als 5′
0·987	77·2	2·95	0·86	$\frac{69}{100}$	4 fast gleich 5′
1·000	86·0	2·56	1·25	$\frac{100}{100}$	4 = 5

[1]) Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 74, obere Hälfte der Seite.

Die Änderung des Röntgenspektrums geht daher anscheinend symbat mit der Abnahme der Menge löslicher Amylose. Zwar wird die Röntgenveränderung erst bei grösserem Wassergehalt bemerklich als die der löslichen Amylose. Aber eine ähnliche Tatsache wurde im ersten Abschnitt dieses Aufsatzes bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskurven des Altbackenwerdens gefunden. Da dort lösliche Amylose und Dekantatvolum symbat gehen, beruht der Unterschied möglicherweise nur auf der geringeren Empfindlichkeit des Röntgenspektrums kleinere Veränderungen anzuzeigen[1]).

Untersucht man eine solche getrocknete Brotkrume, nachdem sie 2 Tage lang im Exsikkator über Wasser gestanden hat, so ist auch hier das gewöhnliche Spektrum von altbackenem Brot (5′ gleich intensiv wie 4) aufgetreten. Es tritt also dort keine Dissoziation auf.

Wie stark die Hemmung durch Wasserentziehung sein kann, lehrt der folgende Versuch. Muster bei 90° C getrocknetem frischem Brot wurden, in Glasröhrchen eingeschmolzen, bewahrt; jede Wasseraufnahme während des Aufbewahrens war ausgeschlossen. Die Muster wogen je 5 g. Nach 2, 4, 8, 14, 20, und 40 Tagen wurde der Gehalt an löslicher Amylose bestimmt. Es wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Sofort	Nach 2 Tagen	Nach 4 Tagen	Nach 8 Tagen	Nach 14 Tagen	Nach 20 Tagen	Nach 40 Tagen
3·13, 3·22 } **3·17 %**	3·20, 3·18 } **3·19 %**	3·23, 3·15 } **3·29 %**	3·21, 3·31 } **3·26 %**	3·06, — } **3·06 %**	3·03, 3·19 } **3·11 %**	3·24, 3·11 } **3·18 %**

Wurde ein Muster dieser gleichen getrockneten Brotkrume 2 Tage lang im Vakuum über Wasser aufbewahrt, so nahm es ungefähr 70 % Wasser auf. Lösliche Amylose:

2·14, 2·08 } **2·11 %**[2]).

Dass chemische Reaktionen in einem quellbaren System durch starke Wasserentziehung sehr stark gehemmt werden, ist eine den Biologen allgemein bekannte Tatsache. Beruht ja darauf die starke Hemmung (fast Stillstand) der Atmung und der anderen Stoffwechselprozesse in trockenen Samen. Sobald man die Samen anfeuchtet,

---

[1]) Man vgl. XV. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 322, Tabelle 2.
[2]) Auffällig ist, wie niedrig alle diese Zahlen für getrocknetes Brot sind; durch das intensivere Trocknen ist offenbar ein Teil der löslichen Amylose unlöslich geworden.

treten die gehemmten chemischen Prozesse wieder ein. Das Beispiel des Retrogradierens der Stärke im ersten Grad der Verkleisterung ist aber vielmals einfacher und kann daher als Modell für diese unendlich komplizierten Prozesse dienen. Die physiko-chemische Erklärung ist sicher in beiden Fällen dieselbe, nämlich die enorme Abnahme der Fluidität (die Zunahme der Viskosität) des Systems. Doch bleibt noch manches zu erklären, bevor wir hier volle Klarheit gewonnen haben werden.

Die röntgenspektrographischen Untersuchungen lehren nun, dass bei 90° C ausgetrocknetes frisches Brot auch noch nach Monaten ein reines *V*-Spektrum behalten hat. Ja, ein Muster aus dem Jahre 1915 hatte, obwohl 15 Jahre alt, ein fast typisches *V*-Spektrum erhalten.

e) Hemmung durch Aldehyde und durch alkalische Substanzen.

Ein sehr merkwürdiges Ergebnis der Untersuchungen aus den Jahren 1912 bis 1917 war das Entdecken einer hemmenden Wirkung, welche gewisse Substanzen auf das Retrogradieren der Stärke im ersten Grade der Verkleisterung ausüben; untersuchen wir jetzt, ob die gleichen Hemmungen sich im Röntgenspektrum äussern.

Nur flüchtige und in Wasser lösliche Substanzen können bequem und sicher für solche Untersuchungen gebraucht werden. Denn — wo wir gesehen haben, dass Wasser an sich schon genügt, um das Altbackenwerden des Brotes ganz zu hemmen — könnte man für solche Versuche das fertig gebackene Brot nur dann mit nicht flüchtigen Substanzen imbibieren, falls man die Garantie hätte, dass am Ende der Imbibition der Wassergehalt sich nicht geändert hat; und eine solche Garantie wird sich kaum erhalten lassen. Bäckt man das Brot unter Zufügung der zu untersuchenden Substanz, so beeinflusst dieselbe auch die Backveränderung, so dass ein wesentlich komplizierteres Problem vorliegt. Dagegen lässt sich die nachträgliche Imbibition des fertigen Brotes mit einer fremden Substanz glatt und ohne irgendwelche Beeinflussung des Wassergehaltes durchführen, wenn man flüchtige, gleichzeitig wasserlösliche Substanzen untersucht.

Die Versuchstechnik gestaltet sich dann besonders einfach. 10 g Brot werden in ein kleines Präparatenglas mit eingeschliffenem Stöpsel geschlossen, das etwas, aber nicht unnötig viel freien Raum lässt. Unten im Präparatenglas liegen Glasperlen, etwa 5 bis 10 mm hoch. Man füllt jetzt aus einer geeigneten Pipette 0·5 cm³ oder 1·0 cm³ der

auf ihr frischhaltendes Vermögen zu untersuchenden Flüssigkeit in die Glasperlen ein, bringt daraufhin 10 g frische Brotkrume in die Flasche und schliesst dieselbe. Schon nach 1 Stunde befindet sich keine Flüssigkeit mehr zwischen den Glasperlen; dieselbe ist verdampft und hat sich in dem Brot kondensiert. Gleichzeitig wird ein Muster der gleichen Brotkrume frisch untersucht; ein anderes wird gleich lange Zeit in einer Stöpselflasche ohne Flüssigkeit aufbewahrt und dann untersucht[1]).

Zwei Gruppen von Substanzen zeigten sich hier als spezifisch wirksam; einmal die Aldehyde (Acetaldehyd, Propylaldehyd, *n*-Butylaldehyd, Isobutylaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd usw.), andererseits gewisse alkalische Substanzen, unter denen Pyridin und Dipropylamin sich als besonders wirksam erwiesen haben. Die spezifische Wirkung der Aldehyde wurde schon im Jahre 1916 kurz in deutscher Sprache veröffentlicht[2]), sonst wurde über das Thema nur holländisch publiziert[3]). Auch Chloroform erwies sich als schwach aktiv, trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser. Dagegen erwiesen sich die Ketone (auch die der normalen Reihe) als völlig inaktiv. Aldehyde und Ketone benahmen sich hier prinzipiell verschieden.

Es mag bei oberflächlicher Betrachtung als Unsinn erscheinen, so giftige und stinkende Substanzen wie Pyridin und Acrolein zum Frischhalten des Nahrungsmittels Brot zu verwenden! Diese Kritik wäre aber verfehlt — denn es handelt sich in diesem Stadium der Untersuchung nicht um das Suchen einer Substanz, welche praktisch brauchbar ist. Sondern es werden bei einer solchen prinzipiellen Untersuchung wirksame Gruppen derjenigen Substanzen gesucht, welche fähig sind, das Retrogradieren einer Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung zu hemmen. Durch den lockeren Bau des Brotes gelingt es nun leicht, dieses Objekt gleichmässig mit der zu untersuchenden Substanz zu durchdringen, während das bei mit 50% Wasser erhitzter Stärke kaum gelingen könnte.

Als Kriteria der Hemmung des Altbackenwerdens wurden in den Jahren 1912 bis 1917 das Quellungsvermögen und die Menge löslicher Amylose untersucht. So wurden z. B. die folgenden Zahlen erhalten (jeder Versuch wurde in duplo ausgeführt, wie die nachfolgenden Tabellen lehren):

---

[1]) Für diese Versuchstechnik und ihre Begründung siehe Z. physiol. Ch. **96**, (1916) 314 und Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam 1917, II. Teil, S. 82 und 83.
[2]) Z. physiol. Ch. **96** (1916) 314. [3]) Loc. cit.

	Quellungsvermögen		Lösliche Amylose	
Aldehyde (Dauer: 2 × 24 Stunden)				
Frisch	48 48½	**48½**	4·04 3·97	**4·01%**
Altbacken	33 33½	**33½**	2·64 2·63	**2·64%**
Formaldehyd (1·5 cm³ Formalin)	38 39	**38½**	3·25 3·05	**3·15%**
Acetaldehyd	46 48	**47**	3·65 —	**3·65%**
Propylaldehyd	47½ 49½	**48½**	3·75 3·60	**3·65%**
n-Butylaldehyd	45 46	**45½**	3·50 3·55	**3·53%**
Isobutylaldehyd	43 44	**43½**	3·45 —	**3·45%**
Isovaleraldehyd	40½ 40	**40½**	3·20 —	**3·20%**
Ketone (Dauer 24 Stunden)				
Frisch	46½ 46½	**46½**	3·60 3·49	**3·55%**
Altbacken	33½ 34	**34**	2·47 2·45	**2·46%**
Aceton	34 35	**34½**		
Methyläthylketon	34½ 35	**35**	2·46 2·51	**2·49%**
Diäthylketon	35½ 36½	**36**	2·61 2·56	**2·59%**
Methylpropylketon	33½ 33½	**33½**	2·40 2·48	**2·44%**
Alkalische Substanzen (Dauer 24 Stunden)				
Pyridin (0·5 cm³)				
Frisch	49½ 48½	**49**	3·79 3·87	**3·83%**
Altbacken	37½ 38	**38**	2·97 2·99	**2·98%**
Pyridin	43½ 42½	**42**	3·34 3·30	**3·32%**
Dipropylamin (0·5 cm³)				
Frisch	52 53½	**53**	5·23 5·32	**5·28%**
Altbacken	39½ 40½	**40**	4·25 4·19	**4·22%**
Dipropylamin	46½ 47½	**47**	4·71 4·83	**4·77%**

Die röntgenspektrographischen Ergebnisse standen in guter Übereinstimmung mit diesen Zahlen. 0·5 cm³ eines geeigneten Aldehyds (Acetaldehyd, Isobutylaldehyd) hält 2 Tage lang das Brot ganz frisch: spült man mit feuchter Luft oder mit 96%igem Alkohol — im letzten Fall unter Entwässerung — das Aldehyd fort, so hat die Stärke ein unverändertes *V*-Spektrum behalten. Das Spektrum der aldehydhaltigen Stärke wird in einer späteren Abhandlung dieser Reihe analysiert werden (wegen der Frage, ob sich eine chemische Verbindung zwischen Stärke und Aldehyd nachweisen lässt).

Ketone haben auch röntgenspektrographisch keine solche Wirkung. Pyridin und Dipropylamin halten in einer Menge von 1·0 cm³ die Stärke des Brotes 48 Stunden lang frisch (nach Entfernen dieser Substanzen unverändertes *V*-Spektrum). Auch hier gehen daher Röntgenspektrum und Quellungsvermögen einander durchaus parallel. Das gleiche gilt in der Mehrzahl der Versuche für die Menge löslicher Amylose. Wahrscheinlich lagern die hemmenden Substanzen sich an die Hydroxylgruppen der Stärke. — Aldehyde reagieren auch ohne Kondensationsmittel mit Zucker, Ketone nur mit Kondensationsmitteln. Bekanntlich können alkalische Substanzen leicht an Hydroxylgruppen addiert werden (bzw. Alkoholate bilden).

Dagegen ist in einigen wenigen der obigen Zahlen eine Dissoziation mit der Menge löslicher Amylose gefunden, die schon in den Jahren 1915 bis 1917 erkannt und ausführlich studiert worden ist[1]): der Rückgang der Menge löslicher Amylose wird von stark wirkenden Aldehyden weniger gehemmt als der Rückgang des Quellungsvermögens (siehe die erste der obigen drei Tabellen.

Solches 14 Tage lang mit 0·5 cm³ Acetaldehyd aufbewahrtes Brot zeigt fast das gleiche Röntgenspektrum wie frisches Brot; auch hier gehen also Röntgenspektrum und Quellungsvermögen symbat.

Es ist der Rückgang in der Menge löslicher Amylose in gewissem Grade autonom von den Änderungen im Quellungsvermögen, die viel genauer mit denen des Röntgenspektrums parallel gehen. Der folgende 1 bis 2 Wochen dauernde Versuch mit Acetaldehyd und Isobutylaldehyd zeigt das noch deutlicher als die vorher gebrachte Versuchsreihe[2]).

---

[1]) Z. physiol. Ch. **96** (1916) 317 und Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam, II. Teil, S. 96 bis 97. [2]) Untersuchungen usw. Haag 1917, S. 97.

	Quellungs-vermögen		Lösliche Amylose	
Acetaldehyd				
Frisch (1 Stunde alt)	46½ 47	**47**	3·67 3·73	**3·70%**
Altbacken (48 Stunden alt	31 32	**31½**	2·82 2·70	**2·76%**
Eine Woche lang mit 0·5 cm³ Acetaldehyd aufbewahrt	46 47	**46½**	3·19 3·16	**3·18%**
Zwei Wochen lang mit 0·5 cm³ Acetaldehyd aufbewahrt	42 43½	**43**	2·87 2·92	**2·90%**
Isobutylaldehyd				
Frisch (1 Stunde alt)	43 43½	**43½**	2·27 2·23	**2·25%**
Altbacken (48 Stunden alt)	28½ 29½	**29**	1·49 1·42	**1·46%**
Eine Woche lang mit 0·5 cm³ Isobatylaldehyd aufbewahrt	41½ 40	**41**	1·73 1·79	**1·76%**
Zwei Wochen lang mit 0·5 cm³ Isobatylaldehyd aufbewahrt	41½ 40½	**41**	1·69 1·72	**1·71%**

Nimmt man durch einen feuchten Luftstrom das Aldehyd oder Pyridin fort, so ist es 24 bis 48 Stunden später (mit der gewöhnlichen Geschwindigkeit) altbacken geworden, sowohl im Röntgenspektrum wie im Quellungsvermögen und in der Menge löslicher Amylose. Das Aldehyd bzw. das Pyridin ist bloss ein Hemmschuh, welcher (in reversibler Art) den Mechanismus des Retrogradierens zum Stillstand bringt.

3. Zusammenfassung und theoretische Schlussfolgerungen.

Bei dem Frischhalten des Brotes während 48 Stunden durch Wärme, durch Kälte, durch zu viel Wasser, durch zu wenig Wasser, durch Aldehyde und durch alkalische Substanzen bleibt ein *V*-Spektrum der Stärke bestehen, wenn das Quellungsvermögen und die Menge löslicher Amylose den Wert für frisch behalten. Ein nicht retrogradiertes Röntgenspektrum ist daher ebenso charakteristisch für den nicht retrogradierten Zustand der Weizenstärke im ersten Grade der Verkleisterung als die beiden anderen, bei den früheren Untersuchungen verfolgten Kriteria der Altbackenheit.

Die merkwürdigen Hemmungen dieses Retrogradierens durch die oben genannten Einflüsse werden jetzt auch röntgenspektrographisch nachgewiesen.

Dass in allen diesen Fällen — ohne eine einzige Ausnahme — die Änderungen des Röntgenspektrums mit denen des Quellungsvermögens symbat gehen, stützt durchaus die in der vorigen Abhandlung entwickelte Auffassung über den engen Zusammenhang beider Grössen[1]).

Nach derselben hat die Stärkemodifikation mit *B*-Spektrum ein kleineres Quellungsvermögen als diejenige mit *V*-Spektrum. Deswegen (bzw. auch deswegen) quillt die Weizenstärke beim Übergang in den ersten Grad der Verkleisterung (beim Brotbacken z. B.), während sie an Quellungsvermögen verliert beim Altbackenwerden[2]).

Die Menge lösliche Amylose nimmt zwar im allgemeinen symbat mit dem Quellungsvermögen und dem Röntgenspektrum ab; aber hier zeigen sich schon deutliche Abweichungen von der Symbasie. Bei 14 Tage langem Aufbewahren von Brot, dem 0·5 cm^3 Aldehyd pro 10 g Brotkrume zugefügt worden ist (siehe S. 359), geht die Menge lösliche Amylose stärker zurück als das Dekantatvolum. Es kann ein Zustand auftreten, in welchem das Dekantatvolum noch die Werte für frisch behalten hat, während die Menge lösliche Amylose schon die Werte für altbacken bekommen hat. Auch liesse sich anführen, dass beim Retrogradieren von Stärkekleister die Menge lösliche Amylose stark zurückgeht (in $2^1/_2$ Tagen bei Weizenkleister), während welcher Zeit Dekantatvolum und Röntgenspektrum sich noch nicht stark geändert haben[3])[4]). Diese Tatsachen stützen nun die Auffassung, dass Rückgang der Menge lösliche Amylose und das Quellungsvermögen zwar eng verwandte Prozesse sind, aber nicht Äusserungen einer einzigen Grundveränderung[5]).

[1]) XX. Abhandlung, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 321, besonders S. 334.
[2]) Für eine Kritik dieser Auffassung und eine eventuelle andere Möglichkeit, siehe XX. Abhandlung, loc. cit., besonders S. 334. [3]) Siehe XXII. Abhandlung dieser Reihe (im Druck). [4]) Siehe XX. Abhandlung, loc. cit., besonders S. 336.
[5]) Zu dieser Schlussfolgerung ist der eine von uns schon im Jahre 1917 gekommen (Untersuchungen usw., Diss., Amsterdam, II. Teil, S. 138 bis 139).

Die Säure-Basen-Funktion in nichtwässerigen Lösungsmitteln. I.

Colorimetrische Untersuchungen in *m*-Kresol.

Von

J. N. Brönsted, Agnes Delbanco und A. Tovborg-Jensen.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 34.)

Die Stärkekonstanten einer Reihe von Säuren, sowohl elektroneutralen wie positiv geladenen, sind in *m*-Kresol als Lösungsmittel durch Indicatorreaktionen bestimmt. Die Relation der so erhaltenen Skala protolytischer Konstanten zur entsprechenden Skala für wässerige Lösung wird diskutiert.

1. Einleitung.

Experimentaluntersuchungen über die Säure-Basen-Funktion in nichtwässeriger Lösung liegen nur in geringem Umfang vor. In erster Linie sind die ausgedehnten Untersuchungen von H. Goldschmidt zu nennen. Dazu kommen in den letzten Jahren Arbeiten von Hall, Conant, Hammett, LaMer und anderen amerikanischen Forschern, die zur Erweiterung unserer Kenntnisse viel beigetragen haben. Zur allgemeinen Erleuchtung des Gebietes vom Standpunkte der protolytischen Theorie der Säuren und Basen, wovon gewisse Hauptzüge kürzlich in dieser Zeitschrift zusammengestellt wurden[1]), sind aber weitere Experimentaluntersuchungen in hohem Masse erforderlich.

Als Lösungsmittel in den in den vorliegenden und nachfolgenden Arbeiten mitzuteilenden Versuchen haben wir *m*-Kresol gewählt. Dieses Lösungsmittel ist für protolytische Studien geeignet. Es lässt sich ohne grosse Schwierigkeiten in genügender Reinheit erhalten und hat eine bedeutende Fähigkeit, verschiedene Elektrolyte zu lösen. Die Dielektrizitätskonstante ist ziemlich klein, etwa 13, und die Ionenkräfte daher von einem recht bedeutenden Einfluss. Die Verhältnisse sind aber nicht komplizierter, als dass es möglich gewesen ist, durch diese Studien eine zufriedenstellende Übersicht über die protolytischen Reaktionen zu schaffen.

---

[1]) Brönsted, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 52. Auf diese Arbeit wird verwiesen in bezug auf die Terminologie und die Symbole, die im folgenden benutzt werden.

Die Untersuchungen umfassen die Bestimmung der Stärkekonstanten einer Reihe von Protolyten, im wesentlichen auf Grundlage von Farbindicatorreaktionen und Leitfähigkeitsdaten. Die Untersuchungen umfassen auch den protolytischen Charakter des Mediums selbst. *m*-Kresol, das in Wasser eine Säure ist, hat auch im reinen Zustand einen ausgesprochenen sauren Charakter. Über die basische Natur des Kresols wissen wir aber im voraus nichts. In diesem ersten Teil unserer Untersuchung, der sich mit den Indicatorreaktionen beschäftigt, haben wir mit Lösungen gearbeitet, in welchen die schwache Basizität des Mediums sich nicht geltend gemacht hat. Die Bestimmung der Basenkonstante des Kresols soll daher erst im zweiten Teil, der die Leitfähigkeit umfasst, besprochen werden.

Ausser von allgemeiner Bedeutung für die Theorie der protolytischen Gleichgewichte sind unsere Messungen auch als Grundlage einer Deutung von kinetischen Reaktionen anwendbar. Auch über diese Resultate soll in nachfolgenden Arbeiten berichtet werden.

Was man auf Grundlage von Indicatormessungen direkt bestimmen kann, ist die Gleichgewichtskonstante eines doppelten Säure-Basen-Gleichgewichts:

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2,$$

oder, wenn wir die Indicatornatur des einen korrespondierenden Säure-Basen-Paares im Gleichgewichtsschema direkt ausdrücken wollen:

$$A_1 + I_B \rightleftarrows B_1 + I_A.$$

Diesem Gleichgewicht entsprechen die beiden Protolysenkonstanten:

$$K_{A_1 I_B} = \frac{c_{B_1}}{c_{A_1}} \cdot \frac{c_{I_A}}{c_{I_B}}; \qquad K_{I_A B_1} = \frac{c_{A_1}}{c_{B_1}} \cdot \frac{c_{I_B}}{c_{I_A}}.$$

Die Konstanten sind aus der stöchiometrischen Zusammensetzung des Puffers A_1-B_2 und dem colorimetrisch bestimmbaren Indicatorverhältnis zu berechnen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass auch die Möglichkeit einer Teilnahme in der Protolyse von seiten des protolytisch aktiven Mediums vorliegt. Die mit einer gegebenen Indicatorreaktion für eine Reihe von Säure-Basen-Systemen in dieser Weise bestimmten Protolysenkonstanten geben gleichzeitig die Skala der Aciditäts- oder Basizitätskonstanten in dem gegebenen Lösungsmittel an.

Um die vollständige Skala der protolytischen Stärkekonstanten aufzustellen, d. h. um die mit verschiedenen Indicatoren gemessenen

protolytischen Konstanten auf eine gemeinsame Basis bringen zu können, benutzt man die Gleichung:

$$\frac{K_{A \cdot B_1}}{K_{A \cdot B_0}} = K_{A_0 B_1}; \quad \text{oder:} \quad \frac{K_{A_1 \cdot B}}{K_{A_0 \cdot B}} = K_{A_1 B_0},$$

wo A_0-B_0 ein gewähltes Standardsystem darstellt. Dieses Standardsystem ist gewissermassen willkürlich. Man kann z. B. eines der benutzten Indicatorsysteme wählen. Wenn es sich, wie hier, um die Aufstellung einer Skala für ein gegebenes, protolytisch aktives Medium handelt, ist es natürlich, die protolytischen Eigenschaften des Mediums selbst zu benutzen.

Es wird nützlich sein zu bemerken, wie man dieses Standardisierungsprinzip in dem wichtigsten von allen Lösungsmitteln: dem Wasser angewandt hat. Die üblichen rationellen ,,Dissoziations"- (oder ,,Hydrolysen"-) Konstanten von Säuren und Basen können in diesem Lösungsmittel mit folgenden Protolysenkonstanten identifiziert werden:

$$K_{\text{Dis. (Säure)}} = K_{A \cdot H_2O} = \frac{c_B \cdot c_{H_3O^+}}{c_A \cdot c_{H_2O}}$$

$$K_{\text{Dis. (Base)}} = K_{H_2O \cdot B} = \frac{c_A \cdot c_{OH^-}}{c_B \cdot c_{H_2O}}$$

Daraus folgt, dass die Protolyse, die in der Bestimmung der Säurekonstante als Standardreaktion gewählt worden ist, verschieden ist von der für die Basenkonstante gewählten. Im ersten Fall ist das Hydroniumion H_3O^+, im zweiten das Wassermolekül H_2O selbst als Standardsäure angewandt. Eine solche Konvention mag gewisse praktische Vorteile haben. Sie akzentuiert jedoch eine Symmetrie, die gerade für die Funktion von Säuren und Basen nicht existiert. Und es werden gleichzeitig wichtige Verhältnisse in der Beurteilung der Natur der Säuren und Basen verschleiert. Die Stärkekonstanten einer Säure und der korrespondierenden Base sind ja Ausdrücke für eine und dieselbe Reaktionstendenz und müssen zueinander in möglichst einfaches Verhältnis gebracht werden. D. h. das Produkt der Protolysenkonstanten korrespondierender Säuren und Basen muss, wie es mit den entsprechenden Aciditäts- und Basizitätskonstanten der Fall ist, gleich eins sein. Statt dieser einfachen Relation haben wir aber nach obigen Gleichungen:

$$K_{\text{Dis. (Säure)}} K_{\text{Dis. (Base)}} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O^2}} = K_{H_2O \cdot H_2O}.$$

Wenn das Lösungsmittel nur einseitig protolytisch, also nur sauer oder nur basisch ist, oder wenn nur die Konstante einer von diesen Funktionen bei amphiproten Medien bekannt ist, ist eine solche Zweideutigkeit natürlich ausgeschlossen. *m*-Kresol z. B. ist unzweifelhaft ein amphiprotes Medium. Vorläufig wissen wir aber nicht genug über die basische Natur dieses Lösungsmittels. Wenn wir daher Kresol als Nullstoff wählen, kann kein Zweifel bestehen, dass die als Grundlage unserer Standardisierung einzuführende protolytische Reaktion die folgende ist:

$$m\text{-Kresol} \rightarrow m\text{-Kresol}^{\ominus} + \oplus$$

In der in Kapitel 3 und 4 gegebenen Übersicht über unsere experimentellen Resultate sind daher die Stärkekonstanten von allen untersuchten Protolyten auf dieser Grundlage berechnet worden.

2. Die Messmethode. Die Indicatoren.

Die photometrischen Messungen wurden mit dem Pulfrich-Zeiss-Colorimeter bei Zimmertemperatur (etwa 21°) ausgeführt. An diesem Instrument ist die Durchlässigkeit D der zu untersuchenden Indicatorlösung bei gegebener Wellenlänge des Farbfilters direkt ablesbar. Der entsprechende molare Extinktionskoeffizient berechnet sich daraus durch die Formel:

$$k_m = -\frac{\log D}{l \cdot m}, \tag{1}$$

wo l die Länge der angewandten Küvette in Zentimeter und m die molare Konzentration des Indicators bedeuten.

Um aus den photometrischen Daten die Konzentration der beiden Indicatorformen berechnen zu können, war die Extinktion des Indicators, wenn vollständig in die saure und vollständig in die basische Form übergeführt, zuerst zu bestimmen. An diesen Lösungen wurde die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes geprüft. Bei den Konzentrationsberechnungen ist zu berücksichtigen, dass viele Indicatoren amphiprotisch sind, und dass daher bei Anwendung zu hoher Aciditäten oder Basizitäten zur Feststellung des vollen Umschlages weitergehende Protolyse eintreten mag. Ferner muss auch auf die Bildung von Kresolationen in den am meisten basischen Lösungen Rücksicht genommen werden.

Für die Wahl des Indicators ist in erster Linie die protolytische Stärke desselben zu berücksichtigen. Die Skala ist keineswegs mit der Skala in wässeriger Lösung zusammenfallend. Für die Placierung

des Indicators auf Grundlage der Wasserskala ist der Ladungszustand und die elektrische Struktur des Moleküles von Bedeutung. Die Wirkung dieser Faktoren ist jedoch nicht genau vorauszusagen, und die Anwendbarkeit eines Indicators muss daher in jedem Fall empirisch ausprobiert werden. Natürlich sind auch die rein optischen Verhältnisse des Indicators von grosser Bedeutung. Beim Aufsuchen geeigneter Indicatoren hat uns das Werk von I. M. KOLTHOFF[1]) gute Dienste geleistet.

Zuerst seien einige Betrachtungen und Beobachtungen über die Funktion der benutzten Indicatoren, insbesondere eines der wichtigsten derselben, des Bromphenolblaues, mitgeteilt.

Bromphenolblau des Handels (Merck) ist im wesentlichen die farblose Form. Über die Konstitution desselben sind die Meinungen nicht ganz zusammenfallend. Wir glauben dieser Substanz die Formel:

$$^{+}C \begin{cases} C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_4SO_3^- \end{cases}$$

geben zu müssen, in Übereinstimmung mit der von H. LUND[2]) vorgeschlagenen Struktur für verwandte Farbstoffe. Das farblose Bromphenolblau ist eine sehr starke Säure, die in Wasser folgendermassen protolysiert:

$$\underset{\text{(farblos)}}{^{+}C \begin{cases} C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_4SO_3^- \end{cases}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{(gelb)}}{^{+}C \begin{cases} C_2H_2Br_2O^- \\ C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_4SO_3^- \end{cases}} + H_3O^+$$

Die gelbe Farbe, die vom Stoff in festem Zustand leicht angenommen wird, ist von einer oberflächigen Reaktion wie die angegebene verursacht. In mehr basischer Lösung wird von der zurückgebliebenen Hydroxylgruppe im gelben Ion noch ein Proton abgegeben, was dem gewöhnlich angewandten Umschlag von gelb nach blau in wässeriger Lösung bei p_H = etwa 4 entspricht. In sehr saurer Lösung kann der farblose Indicator noch ein Proton aufnehmen, wodurch ein rotes Ion entsteht.

Wir haben also im ganzen drei Umschlagsintervalle zwischen den vier protolytischen Formen des Indicators. Wir wollen denselben die

---

[1]) KOLTHOFF, I. M., „Säure-Basen-Indikatoren", Berlin 1932. [2]) LUND, H., J. chem. Soc. London **1930**, 1844. Medd. Kgl. Danske Vid. Selsk. **12** (1931) Nr. 6.

folgenden, unter I angeführten Strukturformeln, zuerteilen, indem durch die Nummer die Totalladung angegeben wird. Unter II sind die entsprechenden, gewöhnlich akzeptierten Chinoidstrukturen angeführt.

	I	II	
Nr. (1)	${}^{+}C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2OH_2^{+} \\ C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_4SO_3^{-} \end{array} \right.$	$C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2OH \\ = C_6H_2Br_2OH^{+} \\ C_6H_4SO_3H \end{array} \right.$	(rot)
Nr. (0)	${}^{+}C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_4SO_3^{-} \end{array} \right.$	$C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2OH \\ = C_6H_2Br_2OH^{+} \\ C_6H_4SO_3^{-} \end{array} \right.$	(farblos)
Nr. (−1)	${}^{+}C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2O^{-} \\ C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_4SO_3^{-} \end{array} \right.$	$C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2OH \\ = C_6H_2Br_2O \\ C_6H_4SO_3^{-} \end{array} \right.$	(gelb)
Nr. (−2)	${}^{+}C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2O^{-} \\ C_6H_2Br_2O^{-} \\ C_6H_4SO_3^{-} \end{array} \right.$	$C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2Br_2O^{-} \\ = C_6H_2Br_2O \\ C_6H_4SO_3^{-} \end{array} \right.$	(blau)

Der Übergang zwischen diesen Formen stellt sich bei weit divergierenden Aciditäten ein. In verdünnter wässeriger Lösung treten praktisch nur die beiden relativ basischen Formen (—1) und (—2) auf. Die Bildung der saureren Formen wird von der basischen Natur des Wassers verhindert. In Eisessig, der nach ORNDORFF und SHERWOOD[1]) als geeignetes Medium für die Gewinnung der farblosen Form in festem Zustand benutzt werden kann, erhält man leicht (0) und (—1). Nur bei grosser Acetatkonzentration beginnt die blaue, und bei grosser Schwefelsäurekonzentration die rote Form sich bemerkbar zu machen. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst ist der Indicator meistens als (1) anwesend, doch wahrscheinlich nicht vollständig, denn der Farbton wird von Pyroschwefelsäure noch etwas erhöht.

Wir haben die Natriumsalze von (—1) und (—2) dargestellt. Ersteres ist ziegelrot, das zweite dunkelblau, in grösseren Kristallen oberflächlich grün. Beide sind schwerlöslich und haben sich nicht, wie von ORNDORFF und SHERWOOD angegeben, als hygroskopisch erwiesen. Das blaue Salz hat uns zur Bestimmung der sauren Stärkekonstante des Mediums gedient, indem das Ion sich damit in leicht messbarer Weise protolytisch umsetzt.

---

[1]) ORNDORFF und SHERWOOD, J. Amer. chem. Soc **45** (1923) 486.

Neutralrot. Der Farbumschlag des Neutralrotes in der Nähe des Neutralpunktes in wässeriger Lösung wird nach der Reaktion:

$$\underset{\text{(rot)}}{(CH_3)_2N\cdot C_6H_3\cdot N_2\cdot C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NH_3^+}}} \longrightarrow \underset{\text{(gelb)}}{(CH_3)_2N\cdot C_6H_3\cdot N_2\cdot C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NH_2}}} + \oplus$$

gedeutet. Die Säureform ist doch vermutlich tautomer, indem ein teilweiser prototroper Übergang des Protons zur $(CH_3)_2N$-Gruppe stattfinden muss.

Für das Studium der Kresollösungen wurde die Umwandlung in einem weit saureren Gebiet angewandt. Bei grosser Acidität gibt der Indicator sowohl in Wasser wie in m-Kresol eine blaue Farbe, die auf die Bildung des Ions:

$${\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{(CH_3)_2}}\!>\!N^+\cdot C_6H_3\cdot N_2\cdot C_6H_4\!<\!{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3^+}{CH_3}}$$

zurückzuführen ist. Dieser Übergang hat sich für die Untersuchung saurerer Kresollösungen als brauchbar erwiesen.

Methylorange und Metanilgelb sind Indicatoren von demselben Typus. Die Indicatorprotolyse ist für Methylorange:

$$\underset{\text{(rot)}}{SO_3^-\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot N^+{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{(CH_3)_2}}} \rightleftarrows \underset{\text{(orange)}}{SO_3^- C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} + \oplus$$

und für Metanilgelb:

$$\underset{\text{(rot)}}{SO_3^-\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot N^+{\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{C_6H_5}}} \rightleftarrows \underset{\text{(gelb)}}{SO_3^-\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4N{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}}} + \oplus$$

Aus beiden Indicatoren, die als Natriumsalze der Indicatorbase vorhanden waren, haben wir die Säureformen dargestellt. Dieselben sind für die Bestimmungen bequemer, weil sie sich in Kresol viel leichter als die Natriumsalze auflösen.

In Tabelle 1 sind die molaren Extinktionskoeffizienten dieser Indicatoren in m-Kresol angeführt. Die Indicatoren wurden durch geeignete Zusätze in die gewünschten I_A- und I_B-Formen übergeführt und bei verschiedener Konzentration, zwischen $c_I = 10^{-5}$ und 10^{-4} gemessen. Das Beersche Gesetz zeigte sich in allen Fällen innerhalb des Versuchsfehlers erfüllt.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten der Indicatoren in *m*-Kresollösung.

		violett	blau	grün	gelbgrün	gelb	orange	rot
Wellenlänge:		4300	4700	5000	5300	5700	6100	7200
1. Bromphenolblau	I_A	*24600*	22700	11400	2700	—	—	—
	I_B	4000	6300	9190	18000	*38110*	33770	—
2. β-Dinitrophenol	I_A	—	—	—	—	—	—	—
	I_B	*7610*	4830	1480	200	—	—	—
3. Methylorange	I_A	270	8610	23700	47000	*29500*	—	—
	I_B	*17600*	24500	24750	8640	495	—	—
4. Metanilgelb	I_A	3150	8860	21850	*46780*	*45350*	13000	—
	I_B	*24160*	20550	11630	2250	90	—	—
5. Neutralrot	I_A	2400	2700	4125	7800	14025	20250	*5380*
	I_B	3450	6975	11400	21675	19200	2625	—

Die Farbfilter des Photometers geben natürlich kein monochromatisches Licht, und die in der Tabelle in Ångström-Einheiten angegebenen Wellenlängen sind nur als Schwerpunkte der Spektralfarbe zu betrachten. Die für unsere Messungen gewöhnlich benutzten Extinktionen sind in der Tabelle kursiv gedruckt.

Aus den molaren Extinktionskoeffizienten wurde in jedem einzelnen Versuch die Konzentration der entsprechenden Indicatorform mit Hilfe der Gleichung (1) berechnet.

Das benutzte *m*-Kresol war das Kahlbaumsche Präparat, das zuerst über Phosphorsäureanhydrid, dann über Natrium, dann wiederum über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum bei etwa 65° destilliert war. Der Schmelzpunkt betrug 10·6°, während Kendall[1]) 10·9° und Dawson und Mountford[2]) 10·0° angegeben haben. Die Reinheit des Präparates wurde übrigens durch Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert.

3. Die Stärkekonstanten.

Die in den folgenden Tabellen angeführten Stärkekonstanten sind die protolytischen Reaktionskonstanten:

$$K_{A \cdot I_B} = \frac{c_B}{c_A} \cdot \frac{c_{I_A}}{c_{I_B}}$$

wo c die Konzentrationen in Mol/Liter angibt. c_{I_A} und c_{I_B} berechnen sich aus der photometrischen Messung. c_A und c_B, die Konzentrationen

[1]) Kendall, J. Amer. chem. Soc. **36** (1914) 1236. [2]) Dawson und Mountford, J. chem. Soc. London **1918**, 937.

der Konstituenten des Puffers, ergaben sich aus der stöchiometrischen Zusammensetzung desselben, eventuell für die durch die protolytische Umsetzung:

$$A + I_B \rightleftarrows I_A + B$$

und die Umsetzung mit dem Medium verursachte Änderung korrigiert.

In Tabelle 2 sind die vollständigen Daten für die Bestimmung einer willkürlich gewählten Konstante gegeben. Der Puffer A-B ist hier Anilin-Aniliniumchlorid, der Indicator I_A-I_B ist Metanilgelb.

Tabelle 2. Bestimmung der Stärkekonstante $K_{A \cdot I_B}$ in Anilin-Aniliniumchloridpuffern und Metanilgelb als Indicator.

	λ	1	2	3	4
$C_A \cdot 10^3$		0·602	1·82	4·79	7·24
$C_B \cdot 10^3$		8·44	7·27	4·56	2·36
$C_I \cdot 10^5$		8·74	10·95	8·04	5·22
% I_B	4300	—	74·6	57·6	38·0
% I_A	5700	18·9	25·5	42·1	61·8
% I_A	5300	19·3	26·1	42·3	62·7
$c_A \cdot 10^3$		0·673	1·90	4·84	7·26
$c_B \cdot 10^3$		8·36	7·19	4·51	2·34
$K_{A \cdot I_B}$		2·92	1·32	0·685	0·524
$\log K_{A \cdot I_B}$		0·466	0·119	$\bar{1}$·836	$\bar{1}$·719

λ ist die benutzte Wellenlänge in Ångström-Einheiten, C die stöchiometrische Konzentration, c die wirkliche Konzentration in der Lösung. Man sieht, wie gut die drei unabhängigen Bestimmungen der I_A- und I_B-Konzentrationen übereinstimmen. Die vier bei verschiedener Konzentration erhaltenen K-Werte erweisen, dass wir es hier mit einem Fall grosser Salzwirkung zu tun haben. Die Abhängigkeit zwischen K und c_A in logarithmischer Darstellung ist eine lineare.

In den Versuchen mit Bromphenolblau (−1)-(−2) als Indicator wurden die Puffer aus relativ schwachen Säuren und ihren Natriumsalzen gebildet. Die Konzentrationen dieser Konstituenten variierten zwischen $c = 0·002$ und 0·02 für die Säure, und zwischen $c = 0·002$ und 0·015 für das Salz. Die Werte von $K_{A \cdot I_B}$ zeigten in diesem Intervall eine gewisse Zunahme mit steigendem Salzgehalt und liessen sich innerhalb des Versuchsfehlers, der etwa 0·03 logarithmische Einheiten betrug, durch eine Gleichung der Form:

$$\log K_{A \cdot I_B} = K + 0·165 \log c_i$$

darstellen, wo c_i die molare Konzentration des Salzes bedeutet. Es

ist klar, dass dieser — und die analogen Ausdrücke, die wir für andere Fälle aufgestellt haben — nur als Interpolationsausdrücke aufzufassen sind, die innerhalb des betrachteten Konzentrationsintervalls gültig sind, denen aber keine theoretische Interpretation gegeben zu werden braucht. In Tabelle 3 sind die Werte von K und von log $K_{A \cdot I_B}$ bei $c_i = 0{\cdot}01$ verzeichnet.

Tabelle 3. Werte von $K_{A \cdot I_B}$ für elektroneutrale Säuren und Bromphenolblau (–1)-(–2) als Indicator.

Säure	log K	log $K_{A \cdot I_B}$ (0·01)
Essigsäure	1·54	1·21
Propionsäure	1·03	0·80
Isobuttersäure	0·97	0·64
Trimethylessigsäure	0·40	0·07
Benzoesäure	1·35	1·02
Bromphenolblau (–1)	0·00	0·00

In den Versuchen mit β-Dinitrophenol als Indicator wurden als Basen die *Na*-Salze der Säuren angewandt. Die Versuche, die zwischen ähnlichen Konzentrationsgrenzen wie die vorigen ausgeführt wurden, waren weniger genau als diese, und es liess sich keine Konzentrationsabhängigkeit der Konstante nachweisen.

In den Versuchen mit Methylorange und Metanilgelb als Indicatoren wurden als Basen die Piperidiniumsalze der Säuren angewandt. Es erwies sich keine Konzentrationsabhängigkeit der Konstante. Die mit den drei letztgenannten Indicatoren ausgeführten Versuche sind in Tabelle 4 verzeichnet.

Die in Tabelle 3 und 4 gegebenen Daten beziehen sich auf elektroneutrale Säuren. Für Kationensäuren konnten Metanilgelb und Neutralrot angewandt werden. In diesen Systemen zeigten sich mit dem erstgenannten Indicator, wie schon aus dem Beispiel in Tabelle 1 hervorgeht, ausgesprochene Salzeffekte, die durch Gleichungen von derselben Form wie die in den obigen Versuchen mit elektroneutralen Säuren und Bromphenolblau angewandten, dargestellt werden konnten.

Mit Metanilgelb als Indicator waren die Versuche, die bei Salzkonzentrationen zwischen $c_i = 0{\cdot}01$ und $0{\cdot}0005$ ausgeführt wurden, durch die Gleichung:

$$\log K_{A \cdot I_B} = K + 0{\cdot}70 \log c_i$$

darstellbar. Tabelle 5 enthält die Daten für K und $K_{A \cdot I_B}$ (0·01).

Tabelle 4. Werte von $K_{A \cdot I_B}$ für elektroneutrale Säuren und verschiedene Indicatoren.

Säure	$\log K_{A \cdot I_B}$
β-Dinitrophenol als Indicator	
Essigsäure	0·40
Phenylessigsäure	0·63
Salicylsäure	1·32
β-Dinitrophenol	0·00
Methylorange als Indicator	
Essigsäure	$\bar{2}{\cdot}38$
Trimethylessigsäure	$\bar{3}{\cdot}31$
m-Nitrobenzoesäure	$\bar{2}{\cdot}98$
Methylorange	0·00
Metanilgelb als Indicator	
Dichloressigsäure	$\bar{1}{\cdot}77$
α-β-Dibrompropionsäure	$\bar{2}{\cdot}76$
o-Nitrobenzoesäure	$\bar{2}{\cdot}95$
Cyanessigsäure	$\bar{2}{\cdot}92$
Monochloressigsäure	$\bar{2}{\cdot}40$
Salicylsäure	$\bar{3}{\cdot}89$
Metanilgelb	0·00

Tabelle 5. Werte von $K_{A \cdot I_B}$ für Kationensäuren und Metanilgelb als Indicator.

Säure	$\log K$	$\log K_{A \cdot I_B}$ (0·01)
Dimethylaniliniumion	$\bar{4}{\cdot}28$	$\bar{3}{\cdot}68$
Methylaniliniumion	$\bar{3}.36$	$\bar{2}.76$
p-Anisidiniumion	$\bar{3}{\cdot}52$	$\bar{2}{\cdot}92$
p-Toluidiniumion	$\bar{3}{\cdot}70$	$\bar{1}{\cdot}10$
Aniliniumion	$\bar{2}{\cdot}20$	$\bar{1}{\cdot}60$
p-Chloraniliniumion	$\bar{2}{\cdot}93$	0·33
m-Chloraniliniumion	$\bar{1}{\cdot}46$	0·86
Metanilgelb	0·00	0·00

In den stark sauren Lösungen, die die chlorsubstituierten Aniliniumpuffer enthielten, wurde Neutralrot als Indicator angewandt. Salzwirkung konnte hier mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 6. Werte von $K_{A \cdot I_B}$ für Kationensäuren und Neutralrot als Indicator.

Säure	$\log K_{A \cdot I_B}$
m-Chloraniliniumion	$\bar{3}{\cdot}96$
o-Chloranilininmion	$\bar{2}{\cdot}68$
2, 4-Dichloraniliniumion	$\bar{1}{\cdot}27$
Neutralrot	0·00

Das farblose Bromphenolblau ist wie erwähnt eine sehr starke Säure. Der Umschlag (0)-(—1) wurde in Dichloranilinpuffern bestimmt, wodurch sich eine starke Salzwirkung erwies. Wir fanden:

$$\log K_{A \cdot I_B} = K - 1{\cdot}0 \log c_i.$$

Tabelle 7. Werte von $K_{A \cdot I_B}$ für 2,4-Dichloraniliniumion und Bromphenolblau (0)-(—1) als Indicator.

Säure	log K	log $K_{A \cdot I_B}$ (0·01)
2,4-Dichloraniliniumion	1·56	1·56
Bromphenolblau (0)	0·00	0·00

Schliesslich sollen die Versuche angeführt werden, bei welchen die Säurekonstante des Mediums in Relation zu Bromphenolblau bestimmt wurde. Die Versuche wurden ausgeführt durch Auflösung vom Di-Kaliumbromphenolblau $K_2^+ (Br)^{\ominus\ominus}$ in reinem Kresol und colorimetrische Bestimmung der protolytischen Reaktion:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH + (Br)^{\ominus\ominus} \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4O^- + (Br)^{\ominus}.$$

Tabelle 8. Werte von $K_{M \cdot I_B}$ für Bromphenolblau (—1)-(—2) in *m*-Kresol.

c_I	c_{I_B}/c_I	$K_{M \cdot I_B}$
0·000341	0·316	$5{\cdot}45 \cdot 10^{-5}$
0·000226	0·258	$5{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$
0·000169	0·221	$5{\cdot}01 \cdot 10^{-5}$
0·0000955	0·142	$5{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$
0·0000706	0·108	$5{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$
	Mittel	$5{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$
		log $K = \bar{5}{\cdot}72$

K ist hier als „rationelle“ Konstante: $\frac{c_{I_A}}{c_{I_B}} \cdot \frac{c_{M^{\ominus}}}{c_M}$ angegeben, wobei für c_M die Zahl des *m*-Kresolmoleküls pro Liter reines Kresol 9·40 eingesetzt worden ist. Es geht aus der Tabelle hervor, dass in dieser Reaktion keine den Versuchsfehlern übersteigende Salzwirkung vorhanden ist, so dass es erlaubt ist, die Protolyse durch einen Mittelwert auszudrücken.

Die in Tabelle 3 bis 8 enthaltenen Daten sind auf gemeinsamer Basis unter Anwendung der Beziehung:

$$K_{A \cdot B_1} = K_{A \cdot B_2} \cdot K_{A_2 \cdot B_1}$$

umgerechnet und in Tabelle 9 zusammengestellt. Daneben sind auch die Stärkekonstanten für dieselben Säuren in Wasser angeführt. Als gemeinsamer protolytischer Teilnehmer ist für jedes Medium in erster Kolonne das Lösungsmittel, in zweiter ein willkürlich gewählter Indicator, Bromphenolblau, angenommen. Um Missverständnissen vorzubeugen, sind die Bedeutungen der Symbole auch hier angegeben:

1. *m*-Kresol als Medium:

$$K_{A\cdot M^{\ominus}} = \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]}\cdot\frac{[\text{Kresol}]}{[\text{Kresolation}]} \text{ (rationelle Konstante)}$$

$$K_{A\cdot(Br)^{\ominus\ominus}} = \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]}\cdot\frac{[\text{Bromphenolblau }(-1)]}{[\text{Bromphenolblau }(-2)]}$$

2. Wasser als Medium.

$$K_{A\cdot M} = \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]}\cdot[\text{Hydroniumion}] \text{ (konventionelle Konstante)}$$

$$K_{A\cdot(Br)^{\ominus\ominus}} = \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]}\cdot\frac{[\text{Bromphenolblau }(-1)]}{[\text{Bromphenolblau }(-2)]}$$

[ ] gibt Konzentrationen in Mol/Liter an.

Tabelle 9. Die Stärkekonstanten von Säuren in *m*-Kresol und Wasser bei t=etwa 21°.

Säure	*m*-Kresol		Wasser	
	log $K_{A\cdot M^{\ominus}}$ (rat.)	log $K_{A\cdot(Br)^{\ominus\ominus}}$	log $K_{A\cdot M}$ (konv.)	log $K_{A\cdot(Br)^{\ominus\ominus}}$
1. Bromphenolblau (— 1) . .	4·27	0·00	$\bar{4}$·0	0·00
2. Trimethylessigsäure . . .	4·34	0·07	$\bar{6}$·99	$\bar{2}$·99
3. Isobuttersäure	4·91	0·64	$\bar{5}$·15	$\bar{1}$·15
4. Propionsäure	5·07	0·80	$\bar{5}$·13	$\bar{1}$·13
5. β-Dinitrophenol	5·07	0·80	$\bar{4}$·2	0·8
6. Benzoesäure	5·29	1·02	$\bar{5}$·81	$\bar{1}$·81
7. Essigsäure	5·49	1·22	$\bar{5}$·25	$\bar{1}$·25
8. Phenylessigsäure	5·70	1·43	$\bar{5}$·72	$\bar{1}$·72
9. *m*-Nitrobenzoesäure . . .	6·07	1·80	$\bar{4}$·55	0·55
10. Dimethylaniliniumion . .	6·18	1·91	$\bar{6}$·79	$\bar{2}$·79
11. Salicylsäure	6·39	2·12	$\bar{3}$·02	1·02
12. Monochloressigsäure . .	6·92	2·65	$\bar{3}$·17	1·17
13. Methylorange (0)	7·09	2·82	$\bar{4}$·2	0·2
14. Methylaniliniumion . . .	7·26	2·99	$\bar{5}$·08	$\bar{1}$·08
15. α-β-Dibrompropionsäure	7·26	2·99	$\bar{3}$·83	1·83
16. *p*-Anisidiniumion	7·42	3·15	$\bar{6}$·51	$\bar{2}$·51
17. Cyanessigsäure	7·42	3·15	$\bar{3}$·57	1·57
18. *o*-Nitrobenzoesäure . . .	7·45	3·18	$\bar{3}$·81	1·81
19. *p*-Toludiniumion	7·60	3·33	$\bar{6}$·83	$\bar{2}$·83
20. Aniliniumion	8·10	3·83	$\bar{5}$·31	$\bar{1}$·31
21. Dichloressigsäure	8·27	4·00	$\bar{2}$·70	2·70
22. Metanilgelb (0)	8·50	4·23	$\bar{2}$·3	2·3
23. *p*-Chloraniliniumion . . .	8·83	4·56	$\bar{5}$·97	$\bar{1}$·97
24. *m*-Chloraniliniumion. . .	9·36	5·09	$\bar{4}$·46	0·46
25. *o*-Chloraniliniumion . . .	10·08	5·81	$\bar{3}$·32	1·32
26. 2,4-Dichloraniliniumion.	10·67	6·40	$\bar{3}$·86	1·86
27. Bromphenolblau (0) . . .	11·11	6·84	—	—
28. Neutralrot (+ 2).	11·40	7·13	—	—

Die Daten für Wasser als Medium sind für die Carbonsäuren aus „Landolt-Börnstein“, für die Indicatoren aus Kolthoffs „Säure-Basen-Indikatoren“ und eigenen Messungen entnommen. Die Werte der Kationensäuren haben wir nach früheren Messungen[1]) in Verbindung mit neuen elektrometrischen Bestimmungen[2]) berechnet.

4. Diskussion.

Den besten Überblick über den Inhalt der Tabelle 9 bekommt man durch Betrachtung des beigefügten Diagrammes, wo die rationelle Säurekonstante log $K_{A \cdot M^{\ominus}}$ für Kresol gegen die konventionelle Säure-

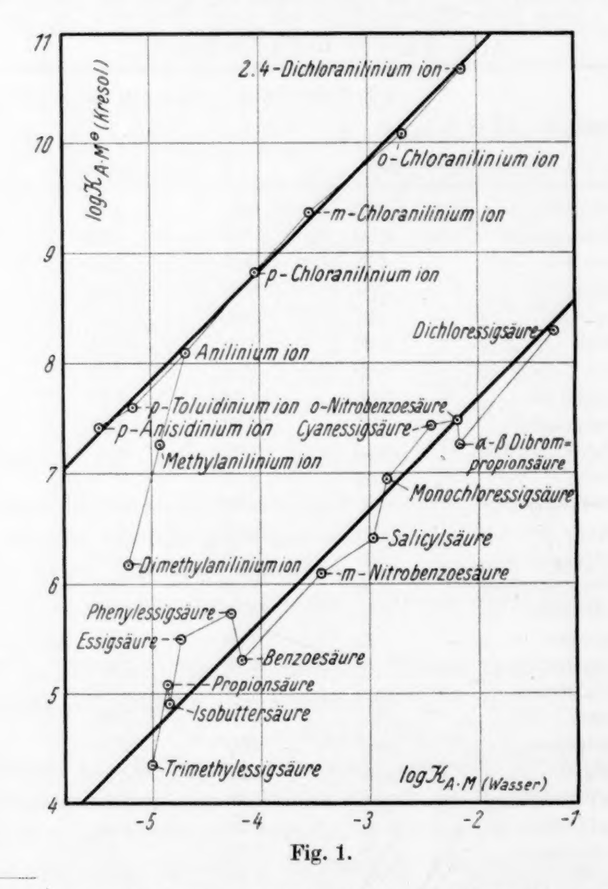


Fig. 1.

---

[1]) Brönsted und Duus, Z. physik. Chem. **117** (1925) 299. [2]) Bei diesen Messungen war uns Herr Bernts-Jensen behilflich.

konstante log $K_{A \cdot M}$ für Wasser aufgetragen ist. Man sieht sofort, dass die Säuren in zwei Gruppen zerfallen, eine Gruppe, die die elektroneutralen Carbonsäuren des Essigsäuretypus, und eine Gruppe, die die Kationensäuren des Aniliniumionentypus umfasst. Innerhalb beider Gruppen sind die Werte von log K in der Nähe einer Gerade mit der Neigung 1 verteilt. Dies bedeutet, dass die Konstanten in den beiden Lösungsmitteln für jeden elektrischen Typus mit einer gewissen Annäherung proportional sind, dass also die „Skala“ der Säurestärken annähernd dieselbe ist. Für die Gruppen der primären Ammoniumionen trifft diese Regel sehr genau zu. Die mit dem sekundären Amin Methylanilin und dem tertiären Dimethylanilin korrespondierenden Säuren zeigen aber grosse Abweichungen, indem sie in Kresol relativ viel zu schwach sind. Für die elektroneutralen Carbonsäuren ist, wie die Figur erweist, die Regel nicht so gut aufgefüllt wie für die primären Ammoniumionen. Man sieht z. B., wie Benzoesäure, die in Wasser etwa dreimal so stark ist wie Essigsäure, in *m*-Kresol bedeutend schwächer ist wie diese. Essigsäure, die in Wasser weniger als doppelt so stark ist wie Trimethylessigsäure, ist in Kresol etwa 14mal so stark. Ähnliche Differenzen beim Vergleich von verschiedenen Medien sind früher erwähnt. Es hat jedoch den Anschein, als ob solche Abweichungen von der „Proportionalitätsgerade“ vom Umfang des betrachteten Intervalls nicht abhängen. Wenn man die konventionelle Säurekonstante des *m*-Kresols in Wasser in der Weise bestimmt, dass man die Abszisse aufsucht, die auf der Geraden der elektroneutralen Säuren dem Wert Null der Ordinate entspricht, so ergibt sich:

$$\log K_{\text{Kresol} \cdot H_2O\,(\text{konv.})} = \overline{10}\text{'}3 \text{ oder } K = 2 \cdot 10^{-10},$$

ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Dissoziationskonstanten ist[1]). Insofern kann man sagen, dass die besonders von HAMMETT und DEYRUP befürwortete Normierung der Stärkeskala, die in der vorhergehenden Arbeit besprochen wurde, wenn wir genügenden Spielraum für individuelle Abweichungen gestatten, von praktischer Anwendbarkeit ist.

Die Gruppierung der Stärkekonstanten nach dem Ladungstypus ist die charakteristische Wirkung der DK der verschiedenen Medien. Der Einfluss der DK ist in vorliegendem Fall sehr ausgesprochen, indem die Gerade der positiven Säuren um mehr als drei logarithmische Ein-

---

[1]) BOYD, J. chem. Soc. London **107** (1915) 1540, gibt für *m*-Kresol bei 25° $K = 1\text{'}3 \cdot 10^{-10}$.

heiten oberhalb der Gerade der elektroneutralen Säuren sich befindet. Wenn eine einfach positive und eine elektroneutrale Säure in Wasser gleich stark sind, so wird also in m-Kresol erstere mehr als 1000mal stärker als letztgenannte sein. Dies ist mit der Theorie in qualitativer Übereinstimmung. Nach Formel (4·7) der vorigen Arbeit gilt mit Annäherung für das gesuchte Verhältnis V:

$$\ln V = \frac{\varepsilon^2}{r k T} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)$$

oder, wenn wir $D_1 = 13$ und $D_2 = 80$ einsetzen:

$$\log V = 1{\cdot}61 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{r} \cdot$$

Wenn man hieraus den effektiven Radius r berechnet, indem man für $\log V$ den gefundenen Wert 3·2 einsetzt, so ergibt sich:

$$r = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

V hat somit insofern einen theoretisch akzeptablen Wert, als der damit berechnete Molekülradius wohl noch innerhalb des Bereiches der „molekularen Dimensionen" als liegend bezeichnet werden kann. Ein wesentlich genauerer Anschluss an die Wirklichkeit ist von der theoretischen Formel nicht zu erwarten.

Nach den gegebenen Daten ist es möglich, die protolytische Reaktion mit dem Medium, die die verschiedenen Basen erweisen, für Wasser und Kresol zu vergleichen. Wir haben z. B. für Anilin in Kresol:

$$\log K_{KrAn\,(\text{rat.})} = \bar{9}{\cdot}90$$

und für Wasser:

$$\log K_{H_2O \cdot An\,(\text{rat.})} = -\log K_{AnH^+ \cdot H_2O\,(\text{rat.})} + \log K_{H_2O \cdot H_2O\,(\text{rat.})} = \overline{12}{\cdot}85,$$

woraus für eine molare Anilinlösung:

$$\text{in Wasser} \quad c_{AnH^+} = c_{OH^-} = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$$
$$\text{in Kresol} \quad c_{AnH^+} = c_{Kr^\ominus} = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-4}.$$

Die „elektrolytische Dissoziation" von Anilin in m-Kresol bei $c = 1$ ist also trotz der weit geringeren DK dieses Mediums etwa 13mal so gross als in Wasser bei derselben Konzentration. Die stärkere Protolyse ist natürlich durch die grössere Acidität des m-Kresols verursacht.

Wenn wir eine Anionenbase, wie z. B. das Acetation, betrachten, ist das vorherrschende protolytische Reaktionsvermögen im Medium mit kleiner DK natürlich noch mehr ausgesprochen. Für das Acetat-

ion in molaren Konzentrationen finden wir durch eine ähnliche Berechnung:

In Wasser $c_{E^-} = c_{OH^-} = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$
in Kresol $c_{E^-} = c_{Kr^\ominus} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$

Korrektion für interionische Kräfte ist in diesen Rechnungen nicht eingeführt.

Während Anilin und alle die übrigen in Tabelle 9 verzeichneten Basen nach den angeführten Konstanten „schwach" sind in dem Sinne, dass sie in *m*-Kresol nur sehr unvollständig protolytisch reagieren, treffen wir in Piperidin und gewissen aliphatischen Aminen „starke" Basen, d. h. solche, die in verdünnter Kresollösung weitgehend oder beinahe vollständig protolysieren. In dieser Hinsicht unterscheidet sich Kresol als Lösungsmittel von Wasser, worin alle bekannten elektroneutralen Basen „schwach" sind.

Von Interesse ist der aus der Tabelle ersichtliche grosse Unterschied an Stärke der Essigsäure und der methylsubstituierten Essigsäuren in *m*-Kresol. Schon in Wasser ist ein solcher Einfluss bemerkbar, indem hier Trimethylessigsäure etwa halb so stark ist wie Essigsäure. In dem Lösungsmittel mit kleinerer DK tritt dieses Verhalten aber viel deutlicher hervor. Wenn man von Trimethylessigsäure ausgeht und die Methylgruppe durch Wasserstoffatome ersetzt, zeigt sich für jede Substitution eine graduelle Erhöhung der Stärkekonstante, die bei vollständiger Substitution 1·15 logarithmische Einheiten beträgt. Wasserstoff verhält sich also als Substituent wie die Halogene „elektronegativ" der Kohlenstoffbindung gegenüber.

Gerade im Fall, in dem man vielleicht am ehesten einen Anschluss an die Proportionalitätsgerade erwarten könnte, zeigen sich also bedeutende Abweichungen. Es ist vermutet worden, dass solche Abweichungen auf unvollständige Berücksichtigung des Konzentrationseinflusses, besonders des Assoziationseinflusses der Säuren, auf die Stärkekonstanten beruhen sollten. Wie es deutlich aus den im zweiten Teil mitzuteilenden Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht, ist eine solche Erklärung nicht akzeptierbar. Mischungen von schwachen elektroneutralen Säuren und Basen, die unvollständig protolysieren, geben mit einem gewissen Überschuss von einem der Protolyte Änderungen in der Leitfähigkeit, die unabhängig davon sind, ob der zugefügte Protolyt die Säure oder die Base ist. Es folgt daraus, dass die beiden Protolyte in dem betrachteten Konzentrationsintervall denselben Molekularzustand haben müssen, und dass daher Assoziations-

vorgänge in der Feststellung der Konstanten nicht in merkbarer Weise sich geltend gemacht haben können.

Auch für die Säuren des Aniliniumiontypus ist der Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch eine Methylgruppe in *m*-Kresollösung sehr auffällig, und zwar ist das Vorzeichen des Einflusses dasselbe wie im Fall der elektroneutralen Säuren. Durch Einführung der Methylgruppen werden die Säurekonstanten erniedrigt. Übrigens ist der deutliche Parallelismus in den Stärkeskalen der primären Aniliniumionen in Wasser und Kresol in einem gewissen Gegensatz zu den von GOLDSCHMIDT und MATHIESEN[1]) an Wasser und Alkoholen gefundenen Resultaten, die durch einen ausgesprochen individuellen Charakter ausgezeichnet waren.

Wenn man die Möglichkeit solcher individuellen Abweichungen im allgemeinen zugibt, ist es klar, dass man zum Nachweis und zur Deutung konstitutioneller Einflüsse — wie WYNNE-JONES[2]) in seiner interessanten Arbeit über den Einfluss des Mediums betont — die an einem einzigen oder willkürlich gewählten Lösungsmittel gefundenen Daten mit Vorsicht benutzen muss. Für genauere Auskünfte in diesem Gebiete ist man auf das Studium der „inneren" Stärkekonstanten in Medien möglichst hoher DK angewiesen.

Zusammenfassung.

Die Extinktionsspektren von gewissen Farbindicatoren in *m*-Kresollösung sind mit dem Pulfrich-Zeiss-Photometer ausgemessen worden.

Auf Grundlage von Extinktionsmessungen in Mischungen von Farbindicatoren und protolytischen Puffern wird die Skala der Stärkekonstanten von elektroneutralen und Kationen-Säuren in *m*-Kresol ermittelt.

Die Stärkeskala in *m*-Kresol wird mit der entsprechenden für Wasser als Lösungsmittel verglichen und das Verhältnis der beiden diskutiert.

---

[1]) GOLDSCHMIDT und MATHIESEN, Z. physik. Chem. **119** (1926) 439.

[2]) WYNNE-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) **140** (1933) 440.

Die Nitramidkatalyse in *m*-Kresol.

Nitramidkatalytische Studien. V.

Von

J. N. Brönsted, Anne Lea Nicholson[1] und **Agnes Delbanco.**

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 34.)

Die katalytische Zersetzung des Nitramids $H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ verläuft in *m*-Kresollösung in Übereinstimmung mit der protolytischen Theorie der Katalyse. Die Wirkung der verschiedenen Basenmoleküle steht in derselben gesetzmässigen Beziehung zu den basischen Stärkekonstanten wie früher für wässerige Lösung gefunden worden ist.

1. Einleitung.

In dem Versuch die klassische Theorie der Basenkatalyse auf andere Lösungsmittel als Wasser auszudehnen, würde es natürlich und logisch sein, die Wirkung des basischen Katalysators auf das aus dem Lösungsmittel M nach dem Schema:

$$B + M \rightarrow A + M^{\ominus} \tag{1}$$

entstandene Anion $M^{\ominus}$ zurückzuführen. Dieses Ion entspricht ja dem Hydroxylion der wässerigen Lösungen. Basenkatalyse sollte demnach nur in sauren Medien stattfinden können, indem die Reaktion (1) durch den sauren Charakter des Mediums bedingt ist. Wir wissen jedoch, dass diese Auffassung der basischen Katalyse nicht aufrechterhalten werden kann. Nach der protolytischen Theorie der sauren und basischen Katalyse ist nicht nur den Ionen des Lösungsmittels, sondern ganz im allgemeinen jedem sauren oder basischen Molekül eine katalytische Wirkung beizulegen, die mit der Stärkekonstanten derselben in gesetzmässiger Beziehung steht. Diese Theorie ist vorzüglich an wässerigen Lösungen verifiziert worden. Auch für andere Lösungsmittel hat sie sich doch kürzlich bestätigen lassen[2]). Es ist aber sehr erwünscht, durch weitere Untersuchungen an verschiedenen Lösungsmitteln die Reichweite der Theorie zu prüfen. In der vorliegenden Arbeit teilen wir die Ergebnisse mit, die

---

[1]) Fanny Bullock Workman, European Fellow from B.M.C. 1931 bis 1932.

[2]) Brönsted und Bell, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2478. Brönsted und Vance, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 240. Bell, Pr. Roy. Soc. (A) **143** (1943) 377.

wir an der katalytischen Nitramidzersetzung in m-Kresol als Lösungsmittel erhalten haben.

Es ist kürzlich[1]) gezeigt worden, dass m-Kresol, nach der Protolyse elektroneutraler und negativer Basen beurteilt, ein viel saureres Medium ist als Wasser und die Alkohole. Die Reaktion (1), wo B eine solche Base bedeutet, ist also in m-Kresol weiter verlaufend als in den anderen genannten Lösungsmitteln. Man konnte daher erwarten, dass die Wirkung des $M^{\ominus}$-Ions, die in den vorigen Fällen vollständig zurücktrat, hier in grösserem Massstabe sich geltend machen sollte. Man muss aber berücksichtigen, dass die erhöhte Konzentration des Mediumions $M^{\ominus}$ mit einer geringen Basenstärke desselben zusammenhängt, so dass die Gesamtwirkung, wenn man von einem Medium zu einem anderen übergeht, nicht direkt vorauszusagen ist.

Auf die katalytische Tätigkeit ist die elektrische Ladung des Katalysators von bedeutendem Einfluss. Wenn die Katalyse von der Stärke des basischen Katalysators stark abhängig ist, wird bei gleicher Basenkonstante in einem gegebenen Medium die katalytische Wirkung mit der Zahl der positiven Ladungen am Basenmolekül steigen[2]). Man muss erwarten, dass diese Wirkung der Ladung in Medien mit kleiner DK sich besonders stark kundgeben wird.

2. Experimente und Resultate.

Die Zersetzung des Nitramids in m-Kresollösung wurde durch Druckmessung in einem früher beschriebenen Apparat[3]) verfolgt. Das Nitramid wurde, in einer Konzentration von etwa 0·01 Mol/Liter, in Pufferlösungen gelöst und bei $t = 20°$ der kinetischen Analyse unterworfen.

Die Grösse der „spontanen“ Zersetzung in m-Kresol wurde nicht genau festgestellt. Sie ist aber jedenfalls so klein, dass sie bei den folgenden Bestimmungen vernachlässigt werden kann.

Die Ergebnisse der Versuche, die alle einen strengen unimolekularen Verlauf erwiesen, sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Es bedeuten m_B und m_A die molaren Konzentrationen der basischen bzw. sauren Pufferkonstituenten und k die Geschwindigkeitskonstante auf $m_B = 1$ umgerechnet. Die Konstante ist als $k = d\ln c/dt$, wo ln

[1]) Brönsted, Delbanco und Tovborg-Jensen, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 361. [2]) Vgl. die Diskussion von K. J. Pedersen: „Den almindelige Syre og Basekatalyse, Diss.“, København 1932. J. physic. Chem. **38** (1934) 581. [3]) Brönsted und Duus, Z. physik. Chem. **117** (1925) 299.

natürliche Logarithmen angibt und t in Minuten ausgedrückt wird, berechnet.

a) Die elektroneutralen Basen. Die Puffer waren aus den elektroneutralen Basen und den entsprechenden Chloriden, z. B. *p*-Toluidin + *p*-Toluidiniumchlorid zusammengesetzt. Bei Anilin wurde das leichter isolierbare Nitrat angewandt. Die Salze des Methyl- und Dimethylanilins, die schwierig in reinem, festem Zustand zu erhalten sind, wurden in der Lösung aus der Base und Dichloraniliniumchlorid dargestellt, indem in solchen Mischungen eine praktisch vollständige Protolyse, z. B.:

Methylanilin + Dichloraniliniumion ⟶ Dichloranilin + Methylaniliniumion

stattfindet.

Tabelle 1. Nitramidkatalyse in protolytischen Puffern (elektroneutrale Basen) in *m*-Kresollösung. $t = 20°$.

m_B	m_A	k	$\log k$
	Dimethylanilin		
0·00166	0·000413	15·0	
0·00184	0·000220	15·3	
0·00083	0·001222	15·4	
0·00128	0·000801	15·2	
		15·2	1·18
	Methylanilin		
0·00712	0·0118	2·12	
0·00706	0·0059	1·97	
0·00360	0·0030	2·22	
		2·10	0·32
	p-Anisidin		
0·0098	0·0100	1·09	
0·0076	0·0082	1·09	
		1·09	0·04
	p-Toluidin		
0·0114	0·0087	0·769	
0·0100	0·0080	0·794	
0·0113	0·0082	0·723	
0·0229	0·0165	0·721	
0·0299	0·0225	0·753	
0·0500	0·0040	0·794	
		0·759	$\bar{1}$·88
	Anilin		
0·055	0·0100	0·332	
0·032	0·0202	0·345	
0·025	0·0101	0·337	
		0·338	$\bar{1}$·53

Tabelle 1 (Fortsetzung).

m_B	m_A	k	$\log k$
	p-Chloranilin		
0·100	0·0200	0·110	
0·100	0·0100	0·106	
0·043	0·0050	0·102	
0·042	0·0100	0·102	
		0·105	$\bar{1}$·02
	m-Chloranilin		
0·107	0·0100	0·0406	
0·062	0·0100	0·0401	
		0·0404	$\bar{2}$·61
	o-Chloranilin		
0·104	0·0100	0·00753	
0·057	0·0100	0·00740	
0·215	0·0100	0·00828	
0·504	0·0100	0·00786	
		0·00777	$\bar{3}$·89
	2,4-Dichloranilin		
0·200	0·0102	0·00257	
0·100	0·0102	0·00260	
		0·00259	$\bar{3}$·41

b) Die Anionenbasen. Die Puffer waren aus Mischungen von den Tetramethylammonium- (*T*) oder Isoamylammoniumsalzen (*I*) und den entsprechenden Säuren hergestellt. Die einzelnen Versuche zeigten sich auch hier unimolekular. Im Gegensatz zum vorigen Fall war die Reaktion bei Anwendung schwächerer Basen säureempfindlich. Auch hat das Kation des Salzes einen Einfluss auf die Katalyse.

Tabelle 2. Nitramidkatalyse in protolytischen Puffern (Anionenbasen) in *m*-Kresollösung. $t = 20°$.

m_B	m_A	k		$\log k$
	Trimethylacetat (*I*)			
0·0020	0·14	31	25	1·40
0·0020	0·28	28		
	Propionat (*I*)			
0·0030	0·08	7·5	6·0	0·78
0·0030	0·28	6·3		
	Benzoat (*I*)			
0·003	0·26	6·3	6·4	0·81
0·003	0·29	6·5		

Tabelle 2 (Fortsetzung).

m_B	m_A	k		log k
		Benzoat (*T*)		
0·001	0·005	25·1	$12·5 + \frac{0·10}{m_A}$	1·09
0·001	0·01	22·2		
0·001	0·05	14·2		
0·001	0·10	13·1		
0·003	0·0093	23·1		
0·003	0·029	16·5		
0·003	0·106	13·8		
0·003	0·29	12·9		
		Acetat (*I*)		
0·0017	0·011	9·8	$2·9 + \frac{0·08}{m_A}$	0·46
0·0017	0·020	7·5		
0·0030	0·082	4·0		
0·0035	0·25	3·2		
0·0030	0·28	2·1		
		Phenylacetat (*I*)		
0·038	0·20	2·3	2·3	0·36
0·038	0·34	2·3		
		***m*-Nitrobenzoat (*I*)**		
0·004	0·12	2·34	2·0	0·30
0·004	0·21	2·20		
		***m*-Nitrobenzoat (*T*)**		
0·007	0·15	3·17	$3·1 + \frac{0·014}{m_A}$	0·49
0·005	0·16	3·12		
0·005	0·10	3·23		
0·004	0·15	3·22		
0·0012	0·15	3·15		
0·0012	0·020	3·95		
0·0012	0·0020	8·60		
		Salicylat (*I*)		
0·012	0·028	1·20	$1·04 + \frac{0·005}{m_A}$	0·02
0·010	0·100	1·09		
0·020	0·084	1·02		
		Salicylat (*T*)		
0·01	0·020	2·00	$1·80 + \frac{0·006}{m_{A_1}}$	0·26
0·01	0·040	1·96		
0·01	0·070	1·86		
0·01	0·100	2·07		
0·01	0·120	1·89		
0·03	0·015	2·32		
0·03	0·06	1·85		
0·03	0·18	1·90		
		Monochloracetat (*I*)		
0·020	0·0015	0·76	$0·24 + \frac{0·0010}{m_A}$	1·38
0·020	0·0055	0·44		
0·032	0·0117	0·32		
0·020	0·084	0·27		
0·040	0·096	0·25		

Tabelle 2 (Fortsetzung).

m_B	m_A	k		$\log k$
		Cyanacetat (*I*)		
0·022	0·07	0·153	0·15	1·15
0·022	0·19	0·141		
		α-β-Dibrompropionat (*I*)		
0·028	0·08	0·15	0·14	1·15
0·028	0·24	0·13		
		o-Nitrobenzoat (*I*)		
0·032	0·11	0·091	0·092	2·96
0·032	0·16	0·093		
		Dichloracetat (*I*)		
0·043	0·080	0·025	0·027	2·43
0·042	0·106	0·028		
0·020	0·038	0·028		
0·020	0·085	0·028		

Wo genügende Daten vorliegen, lässt sich der Einfluss der Säurekonzentration annähernd berechnen und ist in der Tabelle durch einen Ausdruck, der eine lineare Abhängigkeit von $1/m_A$ ausweist, dargestellt. Wo nur wenige Daten vorliegen, ist der k-Wert als Mittelwert oder durch Extrapolation zu $1/m_A = 0$ berechnet. Der angeführte Logarithmus gehört der so gefundenen Konstante.

3. Diskussion.

Aus der Tabelle ersieht man, dass die molare, d. h. auf die Basenkonzentration 1 umgerechnete Geschwindigkeitskonstante k der elektroneutralen Basen, keine systematische Abhängigkeit von der Säure- oder Basenkonzentration erweist. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeit in einem Versuch von zugesetzter Säure nicht beeinflusst wird, während sie der Konzentration zugesetzter Base proportional ist. Wir finden also hier die einfachste Form der protolytischen Basenkatalyse, d. h. diejenige, bei der die Wirkung des basischen Mediumions $M^{\ominus}$ gegen die des basischen Bestandteils des protolytischen Puffers ganz zurücktritt. Es hat den Anschein, als ob die grössere Acidität des hier benutzten Mediums, die oben erwähnt wurde, bei den elektroneutralen Basen noch nicht ausreicht, um die Wirkung des Mediums wahrnehmbar zu machen.

Anders verhalten sich die Anionenbasen. Bei allen stärkeren Basen zeigt sich hier ein Einfluss der Säurekomponente in der Weise, dass die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Säurekonzen-

tration abnimmt. Die Konstante hängt linear von $1/m_A$ ab, und man kann so leicht auf den Wert bei $1/m_A = 0$ extrapolieren.

Als Ursache der Säurewirkung ist es naheliegend, auf eine katalytische Wirkung des Kresolations $M^{\ominus}$ zu schliessen, was mit der linearen Abhängigkeit stimmt. Aus den Versuchen mit den fünf Basen, für welche die Säureabhängigkeit in der Tabelle durch eine Formel dargestellt worden ist, würde sich dann der Wert etwa 1600 für $k_{M^{\ominus}}$ ergeben. Dieser Wert ist klein im Vergleich mit dem aus der Gleichung (4) zu berechnenden, ebenso wie die Wirkung des Hydroxylions klein ist im Vergleich mit der, nach der analogen Gleichung für wässerige Lösungen, berechneten.

Dass ein entsprechender Säureeffekt in den Versuchen mit elektroneutralen Basen nicht konstatiert worden ist, ist qualitativ mit der allgemeinen Wirkung der Ladung des Basenmoleküls in Übereinstimmung. Dieser Effekt reicht doch nicht aus, um den grossen Unterschied der beiden Basentypen zu erklären. Nach der Grösse des gefundenen k_M wäre besonders bei den stärkeren elektroneutralen Basen wie Dimethyl- und Methylanilin ein starker Einfluss der Säure zu erwarten.

Eine Erklärung des Befundes konnte vielleicht in dem folgenden Verhältnis gefunden werden: die Protolyse der elektroneutralen Basen:

$$B^{\circ} + M \rightarrow A^{+} + M^{\ominus}$$

ist wegen der gleichzeitigen Ionisierung sehr empfindlich gegen Salze und wird bei steigender Salzkonzentration erhöht. Zusatz der korrespondierenden Säuren, die hier Salze sind, kann daher eine Erhöhung der Protolyse verursachen, die der normalen Massenwirkung entgegenwirkt. Bei der Anionenkatalyse ist ein solcher Effekt nicht vorhanden. Um den Wert dieses Argumentes beurteilen zu können, ist doch grösseres Versuchsmaterial notwendig.

Als ein komplizierender Faktor bei der Katalyse der Anionenbasen ist auch der Einfluss der Natur des Kations zu nennen, der unzweifelhaft mit der Grösse der DK zusammenhängt. In den obigen Versuchen sieht man, dass die Salze des Trimethylammoniums bedeutlich stärker katalysieren als die des Isoamylammoniums. Immerhin sind die Unterschiede nicht von entscheidender Bedeutung in Anbetracht des grossen Einflusses der Stärkekonstanten.

Neben der Feststellung des protolytischen Charakters der hier betrachteten Reaktion ist die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Stärke des basischen Katalysators von grossem Interesse.

Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, haben wir den Logarithmus der molaren Katalysenkonstante k gegen den Logarithmus der früher bestimmten[1]) protolytischen Stärkekonstante $K_{M \cdot B}$ der Base in m-Kresol als Lösungsmittel in Fig. 1 aufgetragen. Für die Anionenbasen sind dabei die mit den Isoammoniumion erhaltenen Daten benutzt. Dadurch zerlegen sich die Werte automatisch in zwei Gruppen, von denen je eine der Ladungstypen umfasst wird.

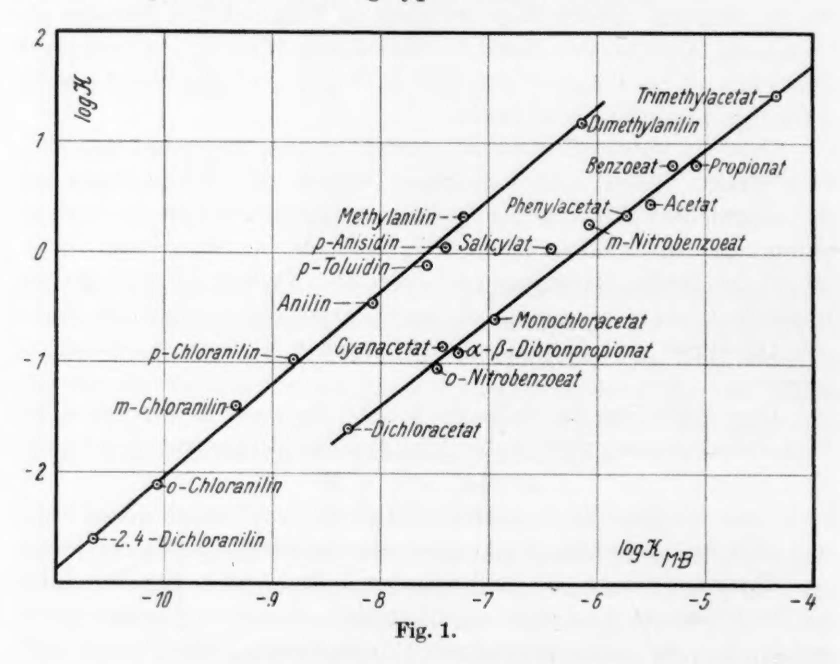


Fig. 1.

Die Abhängigkeit zwischen log k und log K ist in beiden Fällen linear. Für die elektroneutralen Basen ist die Gleichung:

$$\log k = 6{\cdot}36 + 0{\cdot}84 \cdot \log K_{M \cdot B} \tag{2}$$

oder:

$$k = 2{\cdot}29 \cdot 10^6 \cdot K_{M \cdot B}^{0{\cdot}84} \tag{3}$$

während für die Anionenbasen die Gleichungen:

$$\log k = 4{\cdot}84 + 0{\cdot}78 \cdot \log K_{M \cdot B} \tag{4}$$

oder:

$$k = 6{\cdot}90 \cdot 10^4 \cdot K_{M \cdot B}^{0{\cdot}78} \tag{5}$$

gelten. Diese Gleichungen drücken die experimentellen Daten mit sehr guter Annäherung in einem Stärkekonstantengebiet, das für jede

[1]) Brönsted, Delbanco und Tovborg-Jensen, loc. cit.

Gruppe mehr als vier logarithmischen Einheiten umfasst, aus. Es muss bemerkt werden, dass keine statische Korrektionen in dieser Darstellung eingeführt worden sind.

Es ist bemerkenswert, dass die Form der Gleichungen (2) bis (5) mit den für die Nitramidzersetzung in wässeriger und amylalkoholischer Lösung ganz übereinstimmt. Auch die Absolutwerte der Exponente zu K sind nicht sehr verschieden: Die Reaktion scheint daher in allen diesen Lösungsmitteln von nahezu denselben Gesetzen beherrscht zu sein.

Ferner geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Stärkeskala, mit der man in Gleichung (2) bis (5) für ein gegebenes Medium zu rechnen hat, diejenige ist, die sich auf dasselbe Medium bezieht. Wollte man statt der Stärkekonstanten in Kresol die entsprechenden Konstanten für wässerige Lösung einführen, so würde man zwar für die primären Basen einen ebenso guten Anschluss an dem linearen Verlauf in Fig. 1 erhalten, indem, wie in der vorgehenden Arbeit gezeigt, die Konstanten für diese Basen in Kresol und in Wasser parallel laufen. Die Werte für Methyl- und Dimethylanilin zeigen aber grosse Abweichungen von dieser Parallelität auf, und die $K_{H_2O \cdot B}$-Werte für diese Basen würden daher den Gleichungen (2) und (3) gar nicht genügen. Ähnliches würde für die Aminbasen der Fall sein. Mit andern Worten die Katalyse ist nicht durch die Grösse der hypothetischen „inneren Basizität“[1]) der Katalysatoren, sondern durch die praktische, dem Medium angehörige Basizitätsskala bestimmt.

Aus den einfachen Verhältnissen, die sich in den bisher untersuchten Fällen der Nitramidkatalyse, sowie anderer protolytischen Katalysen erwiesen haben, scheint es erlaubt zu schliessen, dass solche kinetischen Messungen in vielen Fällen als direkte und einfache Mittel zur Bestimmung der Stärkekonstanten von Säuren und Basen benutzt werden können.

---

[1]) Vgl. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **169** (1934) 54.

Darstellung und Temperatur stehender Kohlenstaub- und Kohlenstaub-Gas-Explosionen.

Von

E. A. Fuhrmann und **H. Köttgen.**

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 34.)

Vor längerer Zeit wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unter Vorsitz von Exzellenz Schmidt-Ott auf offizielle Anregung und unter Beteiligung der in Frage kommenden amtlichen Stellen eine Forschungsgemeinschaft zur Untersuchung der mit der Erforschung der Explosionsunglücke in Bergwerken zusammenhängenden wissenschaftlichen (nicht technischen und betriebsmässigen) Fragen gegründet. Eine Reihe von Arbeiten sind in diesem Zusammenhange bereits entstanden. Auch die folgende Studie gehört hierzu. Sie wurde unternommen auf Anregung von Prof. Konen, der dem genannten Ausschusse angehörte und sich auch sonst an seinen Arbeiten beteiligt hat.

Dis bisher geübte Methodik zur Herstellung der reinen Staubexplosionen und der gemischten Staub-Gas-Explosion benutzte stets die Explosion im abgeschlossenen Raum, sei es der laboratoriumsmässige Bombenversuch, sei es der technische Grossversuch. Die dabei gewonnenen Ergebnisse, so aufschlussreich sie für den Techniker auch sind, hängen erfahrungsgemäss von der benutzten Apparatur bzw. von der geometrischen Form des Explosionsraumes ab. Druck und zeitlicher Druckverlauf sind auf diese Weise genau zu bestimmen. Sobald es sich jedoch darum handelt, detaillierte Messungen auszuführen, die einige Zeit beanspruchen, wie Ermittelung der Explosionsgeschwindigkeit, Strömungsverhältnisse, Temperatur, des Verbrennungsverlaufes, der Strahlungs- und spektroskopischen Verhältnisse, versagen die eben erwähnten Methoden in der Regel, da stets nur eine schlagartige Explosion von höchstens $^1/_5$ Sekunde Dauer erfolgt. Aus der Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von der Art der benutzten Anordnung muss man schliessen, dass es sich jedesmal um individuelle Fälle des allgemeinen Explosionsvorganges handelt. Zu dessen Darstellung haben wir darum die Methode der stehenden Explosionen, die ihre Brauchbarkeit bei Gasexplosionen ja bereits hinlänglich bewiesen hat, für reine Staubflammen und gemischte Staub-Gas-Flammen auszubauen versucht. Das Ziel war, eine

Flamme zu erzeugen, die mit einem explosiblen Staub-(Gas)-Luft-Gemisch unter den für die Explosion charakteristischen Bedingungen betrieben wird; denn solche Flammen stellen stehende Explosionen dar, die eine Durchführung der eben genannten Messungen gestatten. Insbesondere wurde die Temperatur und der Temperaturverlauf von reinen Kohlenstaubflammen und gemischten Kohlenstaub-Methan-Flammen untersucht. Da auf Grund der Versuchsbedingungen schwarze Strahlung zu erwarten war, wurde schliesslich die monochromatische Helligkeitspyrometrie zur Temperaturbestimmung angewendet. Denn das Versagen der Linienumkehrmethode ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Flammen wegen der Anwesenheit grosser Staubmengen (bis zu 30 Volumproz.) stets unruhig brennen und homogene Schichten kaum zu erzielen sind. Wegen der Inhomogenität der Flammoberfläche und wegen der Anwesenheit glühender Staubmassen ist ferner die indirekte Ermittelung der Flammentemperatur durch Messung von Absorptions- und Reflexionsvermögen ebenfalls kaum möglich. Thermoelemente sind schlecht verwendbar wegen des Kohlenstoffgehaltes der Flammen und wegen der Störung der Flamme und des Verbrennungsverlaufes durch Strömungswiderstand und Niederschlag leicht kondensierbarer Zwischenprodukte. Als brauchbarste Methode ergab sich daher die optische Pyrometrie mit Glühfadenpyrometer. Es wurde ein Glühfadenpyrometer von Siemens und Halske[1]) (System Holborn-Kurlbaum) benutzt mit 20facher linearer Vergrösserung. Im Gesichtsfeld des mit genauer senkrechter Führung und Feineinstellung versehenen Instrumentes erscheint eine Flammenzone von etwa $5 \times 10\ mm^2$ Grösse, so dass das Instrument kleine Inhomogenitäten der Flächenhelligkeit der Flamme ausgleicht, also gewissermassen über eine Zone integriert. Im folgenden ist stets unter Messpunkt eine solche Zone zu verstehen. Vor den endgültigen Messungen wurde das Pyrometer mit einem $Pt-Pt/Rh$-Thermoelement vermittels einer besonderen Anordnung verglichen. Die Abweichung gegen die Angaben des Thermoelementes betrug im Maximum 3° C. Obwohl das Element ein normalisiertes war, wurde es noch nach den international festgelegten Metallschmelzpunkten bis auf 2° C Genauigkeit geeicht. Der Messfehler des Pyrometers beträgt also höchstens 5° C, wie es auch von der Herstellerfirma angegeben war. Zur Ermittelung der Selektivität der Flammenstrahlung wurde die mittlere

[1]) Wir danken auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Verleihung dieses Instrumentes an Prof. Konen und uns.

Flammtemperatur auf den Wellenlängen $\lambda_1 = 6500$ Å und $\lambda_2 = 5452$ Å gemessen. Die dabei auftretenden Abweichungen der Temperaturen für die beiden $\lambda\lambda$ betrugen im Höchstfalle 5° C. Deshalb wurden schliesslich die Hauptmessungen nur noch mit Rotfilter ($\lambda_1 = 6500$ Å) gemacht, da die Differenz gegen die andere Wellenlänge innerhalb der Fehlergrenzen des Instrumentes liegt. Ausserdem wurde die Farbtemperatur der Flamme mit dem von G. NAESER[1]) angegebenen Farbfilter ermittelt. Die Farbtemperaturen liegen durchweg 30° höher als die schwarzen Temperaturen, während die wahren Temperaturen errechnet aus der bekannten Formel $\frac{1}{T} = \frac{1}{S} + \frac{\lambda}{C_2} \ln A\ (\lambda, T)$[2]) um höchstens 33° niedriger liegen als die schwarzen Temperaturen. Dabei ist eingesetzt $A = 0{\cdot}7$ für reine Kohle[3]). Diese Differenzen rühren daher, dass bekanntlich der visuelle Nutzeffekt der Gesamtstrahlung des Graustrahlers Kohle grösser ist als derjenige des Schwarzstrahlers von gleicher Temperatur. Ferner hat die Flamme, da die Kohlepartikeln fast allein das Leuchten bewirken, keine zusammenhängende Leuchtfläche, sondern nur eine grosse Anzahl einzelner leuchtender Punkte, die erst bei einer gewissen Minimalschichtdicke (bei den von uns dargestellten Flammen im Maximum 20 mm) eine scheinbare gleichmässig leuchtende Fläche erzeugen, wodurch die optisch gemessene Temperatur zu niedrig erscheinen muss.

Wie die Gaszusätze auf die Helligkeit der Flamme als zusätzliche Strahler wirken, ist nicht direkt bestimmbar. Die an sich geringe Helligkeit der reinen Methan-Luft-Flamme abzuziehen hat keinen Zweck, da nicht anzunehmen ist, dass die Verbrennung in Verbindung mit dem Kohlenstaub die gleiche ist, wie ohne ihn. Wohl aber ist anzunehmen, dass Zusätze dieser Art den sehr erheblichen Wärmeverlust der reinen Staubflammen kompensieren und so dahin wirken, die Emission der Staubflammen derjenigen zu nähern, die man als Emission des schwarzen Körpers aus der Messung der Helligkeit ermittelt.

Wir benutzen die Gelegenheit, Prof. KONEN, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, und der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die uns mit Instrumenten unterstützte, auch an dieser Stelle zu danken.

---

[1]) NAESER, G., Z. techn. Physik **10** (1929) 160 bis 163. [2]) Z. techn. Physik **9** (1926) 541. [3]) GEIGER, H. und SCHEEL, K., Handbuch der Physik, Bd. XX, red. von H. KONEN. 1928. S. 34.

I. Teil.

Die Kohlenstaubflamme.

Von E. A. FUHRMANN.

Eine Methode, Staubexplosionen im Laboratorium mittels stehender Explosionsflamme zu untersuchen, wird angegeben. Als Staubart wurde oberschlesische Gaskohle benutzt. Die damit erzielte Flamme wird hinsichtlich ihrer Form und der daran pyrometrisch gemessenen Temperaturverteilung besprochen. Die Abhängigkeit der Temperatur von der Staubkorngrösse wird ermittelt. Die allen Explosionsflammen eigentümliche Temperaturkurvenform lässt den engen Zusammenhang der Gasexplosion mit der Staubexplosion erkennen.

Gestützt auf die bisherigen Untersuchungen über das Wesen und die Ursache der Kohlenstaubexplosionen[1]), war es möglich, die Entwicklung der Apparatur so vorzunehmen, dass eine stehende Kohlenstaubexplosionsflamme erzeugt werden konnte. Zur Unterhaltung der Flamme war es nötig, einen konstanten Staubluftstrom

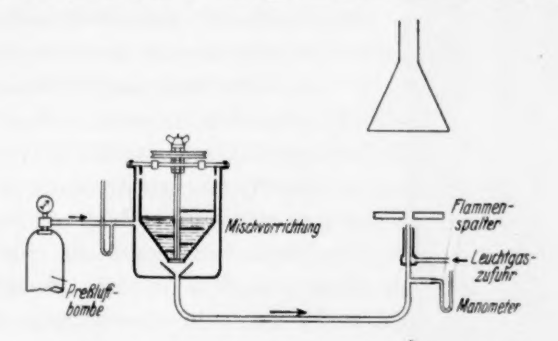


Fig. 1. Aufbau der Apparatur (schematisch).

von guter Durchwirbelung, der gleichzeitig noch in einem weiten Bereich regulierbar sein musste, herzustellen. Zu diesem Zweck wurde eine Mischvorrichtung ermittelt, die den gestellten Anforderungen gut entsprach. — Fig. 1 zeigt den Aufbau der ganzen Apparatur, links die Mischvorrichtung. Der Staubbunker läuft unten trichterförmig zu und hat dort eine Öffnung mit einem Kegelventil, das durch eine

[1]) KONEN, H. und v. MATHES, E., Bibliographie der wissenschaftlichen Literatur über Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen, sowie verwandte die Gefahren des Bergbaues betreffende Fragen. Selbstverlag der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft 1933. STEINBRECHER, H., Wesen, Ursachen und Verhütung der Kohlenstaubexplosionen und Kohlenstaubbrände. Kohle-Koks-Teer. Halle: Wilhelm Knapp 1931. BEYERSDORFER, P., Staubexplosionen. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1925.

Schraubenspindel und Flügelmutter genau einreguliert werden kann. Ein Rührwerk in dem Bunker, von einem Elektromotor über eine Riemenscheibe angetrieben, sorgt für gleichmässiges Nachrutschen des Staubes, das besonders leicht bei Staubarten mit hohem Feuchtigkeitsgehalt ausbleibt. Der Staubbunker steht in einem Mischgefäss, dem ein konstanter Pressluftstrom zugeführt wird. Bunker und Mischgefäss stehen durch Druckausgleichsöffnungen miteinander in Verbindung. Unter dem Mischgefäss kann das Staub-Luft-Gemisch durch eine Rohrleitung, die trichterförmig unter die Ausflusstelle des Bunkers reicht, austreten. Durch ein glattes Kupferrohr von 7 mm l. W. wird das Staub-Luft-Gemisch dem Brenner zugeführt. Mit dieser Mischvorrichtung war es möglich, ein homogenes Staub-Luft-Gemisch zu erzeugen, sowie Staubzufuhr und Luftzufuhr unabhängig voneinander zu regulieren und somit eine konstante Konzentration zu unterhalten.

Die Explosionsfähigkeit der verschiedenen Kohlenarten ist weitgehend von der Grösse und Intensität der Zündquelle abhängig. Die Zündquelle bedingt die Zündzeit, das ist die Zeit zwischen der Erreichung der Entzündungstemperatur und der Entflammung eines Staubkornes, also die Zeit, die dem Staubkorn zu seiner Wandlung zur Verbrennungsreife durch Autoxydation zukommt[1]). Versuche, eine brauchbare Zündquelle zur möglichst raschen Zündung des aus dem Kohlenstaubzufuhrrohr austretenden Staubstrahles zu finden, liefen auf die Anwendung einer Leuchtgaszündung hinaus. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass der elektrische Funke nicht genügend Staubteilchen auf seinem Wege durch den schnell ausströmenden Staubstrahl auf ihre Entzündungstemperatur zu erhitzen vermochte[2]). Eine elektrisch geheizte Spirale, durch die der Staubstrahl geleitet wurde, zündete diesen wohl; jedoch wurde die Spirale bald derartig mit verkokten Staubteilchen behaftet, dass eine störungsfreie Durchführung des Staubstrahles unmöglich war. Es blieb also allein die Leuchtgasflamme als günstige Zündquelle übrig, durch die der Staubluftstrahl hindurchgeblasen wurde. Dabei wurde die Entzündungstemperatur sehr bald erreicht und noch dazu verblieb das Korn auf seinem Weg durch die Flamme eine gewisse Zeit mit einer Wärmequelle in Berührung, die ihm dauernd Wärme zustrahlte und es so auf kurzem Wege und in kurzer Zeit zur Explosionsreife wandelte. Die Durchführung dieser Anordnung besorgte ein einfacher Gebläsebrenner (ohne Düsen),

[1]) Steinbrecher, H., S. 54. [2]) Beyersdorfer, S. 61. Jäckel, Z. techn. Physik 5 (1924) 67.

dem durch das innere Rohr der Staubluftstrahl, aussen dagegen Leuchtgas zugeführt wurde.

Es galt nun, die gemischte Flamme, der Kohlenstaub-Luft und zur Zündung Leuchtgas zugegeben wurde, zu spalten in eine Leuchtgasflamme und die Kohlenstaubexplosionsflamme. Dabei wurde, wie bei der Aufspaltung von Gasflammen in Innen- und Aussenkegel üblich, verfahren. Als Flammenspalter diente eine 1 cm dicke Eisenplatte, die eine Öffnung, wenig grösser als die Austrittsdüse des Staubluftstrahles hatte.

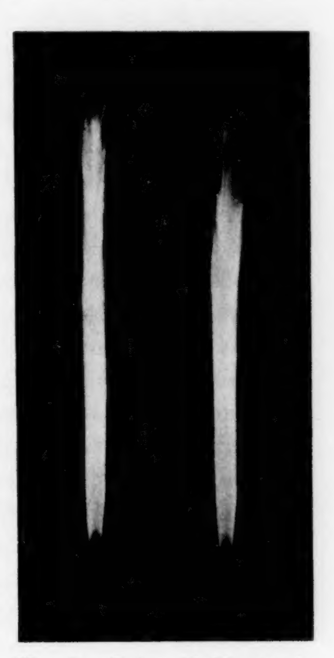


Fig. 2. Reine Kohlenstaubexplosionsflammen ohne Feinstaubwirbel (Bel. $^1/_{100}$ Sek.).

An zwei Strömungsmanometern konnte der Luftdruck in der Leitung beobachtet werden. Das Düsenmanometer war geeicht worden und ermöglichte die Ablesung der ausströmenden Luftmenge ohne Kohlenstaubzusatz. Ein Rauchabzug über dem Flammenspalter entfernte die entstandenen Rauchgase.

Bei günstiger Staubluftkonzentration genügt zur Ausbildung der Staubexplosionsflamme eine geringe Leuchtgaszündung. Der Staubluftstrahl geht unverbrannt durch die Zündflamme hindurch und entflammt erst je nach der Konzentration 1 bis 2 cm über dem Flammenspalter. Der Prozess der Wandlung zur Verbrennungsreife geht also vor sich, während der Staubluftstrahl die heisse Gasatmosphäre der Zündflamme passiert. Die explosible Verbrennung beginnt erst in einem bestimmten Abstand oberhalb des Flammenspalters. Diese Höhe, in der der Staub zündet, ist also abhängig von der Konzentration. Ausserhalb der Explosionsgrenzen bildet sich oberhalb des Flammenspalters keine Explosionsflamme aus (Fig. 2).

Die sich bei der günstigsten Staubluftkonzentration über dem Flammenspalter ausbildende, reine Kohlenstaubexplosionsflamme hat eine scharf begrenzte Form. Dicht über dem Flammenspalter hat sie einen kleinen „Innenkegel", da die Randpartien zunächst zünden und die Explosion von aussen nach innen strebt. Die Mantelfläche

der Flamme hat ähnlich wie bei den Gasexplosionen eine etwas hellere Farbe als das Flammeninnere, offenbar weil dort die glühenden Staubteilchen mit dem umgebenden Luftsauerstoff restlos zu verbrennen vermögen. Etwa 3 bis 7 cm über dem Flammenspalter liegt eine heller leuchtende Zone, der die Höchsttemperatur der Flamme zukommt. Die Gesamtlänge der Flamme hängt von der Staubluftkonzentration und der Strömungsgeschwindigkeit ab und schwankt zwischen 20 bis 30 cm. Aus dem oberen Teil der Flamme züngeln die brennenden Rauchgase hervor. Im Innern der Staub-Luft-Flamme strömen noch nicht restlos verbrannte Staubteilchen nach dem oberen Ende der Flamme und nach der Mantelfläche, um dort zu verbrennen. Je nach der Staubart ist die Flammenfarbe verschieden. Die Kohlearten, die am besten zur Explosion neigen, zeigen eine heller leuchtende Flamme. Die Reihenfolge der untersuchten Kohlenarten, nach steigender Explosionsfähigkeit geordnet, war:

Oberschlesische Fettkohle, Flammkohle, Westfälische Gaskohle, Oberschlesische Gaskohle, Braunkohle. Dies steht in Einklang mit R. v. Walther und H. Steinbrecher[1]), die den gasreicheren Kohlen eine grössere Explosionsfähigkeit zusprechen als den gasärmeren.

Jedoch zeigte sich bei den Untersuchungen an Fettkohle und Flammkohle, dass die Fettkohle weniger zur Explosion neigt als gasärmere Flammkohle. Diese Beobachtungen stehen mit der Ansicht Weinmanns in Einklang[2]). Man kann daraus schliessen, dass bei sehr gasreichen Kohlen die Gase derart chemisch gebunden sind, dass sie zunächst explosionshemmende Produkte bei der Explosion bilden. Gasreichtum allein verbürgt also keineswegs hohe Explosionsfähigkeit. Massgebend für die Explosibilität ist vielmehr neben dem Gasgehalt die Art der ursprünglichen chemischen Bindung in der Kohle.

Die Temperaturverteilung dieser Kohlenstaubexplosionsflamme ist für die Untersuchung des explosiblen Verbrennungsvorganges von besonderem Interesse, da man mit Hilfe der Temperaturkurvenform Schlüsse auf den eigentlichen Verbrennungsverlauf und weiter auf die Vorgänge bei einer Kohlenstaubexplosion ziehen kann.

Da die Bedingungen, unter denen eine Kohlenstaubexplosion erfolgt, fast alle voneinander abhängig sind, muss eine Reihe von Versuchsbedingungen bei den Untersuchungen an der Flamme konstant

---

[1]) v. Walther, R. und Steinbrecher, H., Braunkohlenarchiv **1923**, Nr. 4; **1924**, Nr. 4; **1925**, Nr. 9. [2]) Weinmann, Z. Berg-, Hütt.- u. Sal.-Wes. **68** (1920) 100 bis 114.

gehalten werden. Aus diesem Grunde wurden alle folgenden Messungen nur an einer Flamme von bestimmter Kohlenart vorgenommen, ferner wurde die Flammenlänge der Explosionsflamme konstant gehalten, und durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration des Kohlenstaub-Luft-Gemisches Sorge getragen, dass der Kohlenstaub innerhalb des Flammenweges restlos verbrannte.

Zu den Temperaturmessungen wurde eine Gaskohle benutzt, die dem Schuckmann-Flöz der Königin-Luise-Grube in Hindenburg in Oberschlesien entnommen war.

Die Kohle hatte folgende physikalische und chemische Eigenschaften:

Bestandteile des Staubes:

Feine Bestandteile: 8·3 % zwischen den Sieben mit 144 bis 6400 Maschen pro Quadratzentimeter.

Feinste Bestandteile: 91·7 % Durchgang durch das Sieb mit 6400 Maschen pro Quadratzentimeter.

Untersuchungen auf Wasser, flüchtige Bestandteile und Asche:

		Auf reine Kohle bezogen:	
Wasser	2·5 %		
Flüchtige Stoffe	34·3 „	Flüchtige Stoffe	36·8 %
Koks (Asche)	63·2 „	Reinkoks	63·2 „
	100 %		100 %
Asche	4·2 %		

Der Kohlenstaub wurde von der Versuchsstrecke in Dortmund/Herne für diese Untersuchungen freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

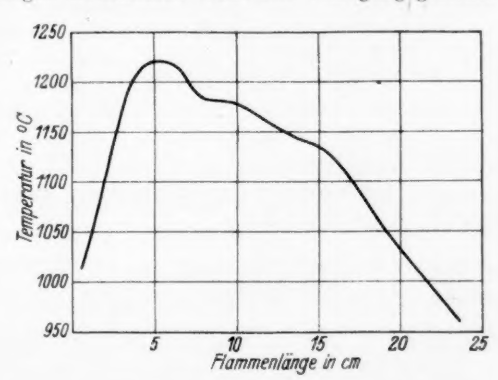


Fig. 3. Oberschlesische Gaskohle (ungesiebt).

Die Temperaturmessungen wurden in der Längsrichtung der Flamme von Zentimeter zu Zentimeter vorgenommen und sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Die enge Angliederung der Staub-

explosionen an die Gasexplosionen[1]) legte den Gedanken nahe, die Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Staubkorngrösse zu vermitteln, da ja mit feiner werdendem Staubkorn das kolloidale Staubluftsystem sich dem molekulardispersen Gas-Luft-Gemisch immer mehr nähert. Mit der Korngrösse ändert sich aber auch die Konzentration, die Strömungsgeschwindigkeit und die Verbrennungszeit. Man bekommt also gleichzeitig die Abhängigkeit verschiedener Explosionsbedingungen von der Korngrösse und der Temperatur.

Die Bestimmung und Auswahl der verschiedenen Korngrössen geschah mit dem vom Kohlenstaubausschuss des Reichskohlenrates angegebenen Normalsieben. Die Ausführung der aufgezeichneten Versuchsreihen ging so vor sich:

Tabelle 1. Versuchsbedingungen.

Staubart	Gaskohle aus dem Schuckmann-Flöz 2 (Oberschlesien)					
Siebung	Rkst. 4900	Rkst. 6400	Rkst. 9000	Rkst. 10000	Dchgg. 10000	Dimension
Mittlere Korngrösse	0·1	0·0805	0·069	0·0615	0·050	mm
Staubmenge	212	279	242	331	272	g
Luftmenge	0·344	0·459	0·4035	0·557	0·6405	m³
Konzentration	616	608	600	594	580	g/m³
Brennzeit	28	30	25	32	35	min
Flammenlänge	25	25	25	25	25	cm
Art der Verbrennung	restlos	restlos	restlos	restlos	restlos	
Düsendruck	30	41	44	50	54	mm H_2O
Strömungsgeschw.	16·4	20·4	21·5	23·2	24·4	m/sec
Verbrennungszeit	0·015	0·0123	0·0111	0·0108	0·010	sec
Luftmenge/sec	205	255	269	290	305	cm³/sec
Staubmenge/sec	0·126	0·155	0·1614	0·1724	0·177	g/sec
Zündung	Leuchtgas					
Brenner	Gebläsebrenner (aussen Leuchtgas, innen Staubluft)					
Düsendurchmesser	4 mm lichte Weite					
Abstand Düse-Flammenspalter	2 cm					
Flammenspalterloch	8 mm lichte Weite					

Eine abgewogene Kohlenstaubmenge von bestimmtem Korndurchmesser wurde in den Staubbunker eingefüllt, die Leuchtgaszündflamme entzündet und der Pressluftstrom einreguliert. Die ausströmende Luftmenge und ihre Strömungsgeschwindigkeit konnten an dem geeichten Düsenmanometer abgelesen werden. Durch die Kohlenstaub-

[1]) Beyersdorfer, S. 87 und Steinbrecher, S. 28.

zugabe in der richtigen Konzentration beginnt die Explosionsflamme oberhalb des Flammenspalters sich auszubilden. Um die vorher erwähnten Versuchsbedingungen konstant zu halten, wird die Konzentration geändert, bis die Flamme eine Länge von 25 cm erreicht hat und jedes Staubkorn innerhalb des Flammenweges restlos abbrennt. Die Versuchsdauer — die Brennzeit — ist durch den restlosen Abbrand der abgewogenen Staubmenge aus dem Bunker festgelegt und kann mit der Uhr abgelesen werden. Die Staubkonzentration kann nicht unmittelbar abgelesen werden, sondern muss indirekt ermittelt werden.

Die so gefundenen Temperaturen und deren Kurvenform sind in Fig. 4 zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Korngrösse von der

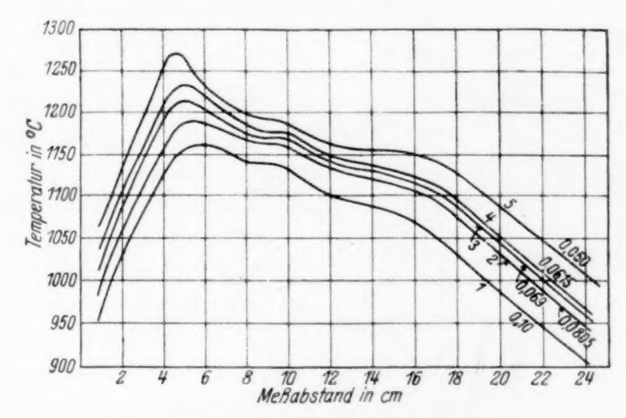


Fig. 4. Oberschlesische Gaskohle (gesiebt).
Mittlere Korngrösse: *1* 0'10; *2* 0'0805; *3* 0'069; *4* 0'0615; *5* 0'050.

Konzentration, der Strömungsgeschwindigkeit und der maximalen Temperatur zeigt Fig. 5. Dabei ist der Zusammenhang ersichtlich, dass mit abnehmender Korngrösse die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit zunimmt, die Konzentration dagegen abnimmt. Mit kleiner werdendem Staubkorn nimmt also die Explosionsgeschwindigkeit zu, da aber die Flammenlänge konstant gehalten wurde, musste die Strömungsgeschwindigkeit gesteigert werden.

Die Betrachtungen über den eigentlichen explosiblen Verbrennungsverlauf in der Kohlenstaubflamme lassen sich an Hand der Temperaturkurve durchführen. Dabei fällt zunächst die eigentümliche Kurvenform auf. Eine Erklärung derselben erscheint auf folgendem Wege möglich. Der steile Temperaturanstieg im unteren Teil der

Explosionsflamme entspricht der Wandlung des Staubkornes zur Explosionsreife. Die pyrogene Zersetzung ist wohl der Abbau des Kohlenstaubkornes in wärmebeständigere, niedrig molekulare Produkte unter gleichzeitiger Bildung von kohlenstoffreicheren Verbindungen (Koksrückständen). Diese aus der Kohle entstandenen Zersetzungsprodukte treten nun in Reaktion und bedingen das Explosionsmaximum. Die bei dieser explosiblen Reaktion gebildeten Produkte sind vornehmlich Kohlenoxyd und Wasserstoff neben Kohlendioxyd und Wasser und freien Hydroxylgruppen, die für kurze Zeit bei der hohen Temperatur bestehen können. Die Temperaturkurve fällt dann

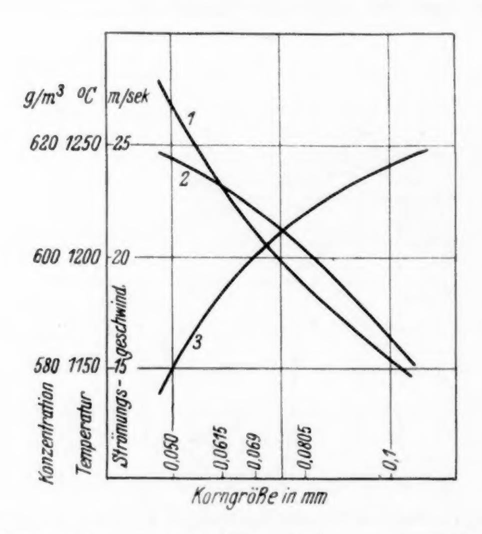


Fig. 5. Abhängigkeit: *1* der maximalen Temperatur, *2* der Strömungsgeschwindigkeit, *3* der Staub-Luftkonzentration, von der mittleren Korngrösse.

nach dem Temperaturmaximum in drei Teilstufen langsam ab. Zwischen diesen Teilstufen bleibt die Temperatur auf einem kurzen Wege konstant. Die Annahme liegt nun nahe, dass in diesen Gebieten jedenfalls chemische Reaktionen vor sich gehen, die exotherm verlaufen. Das Gebiet zwischen den ersten beiden Teilstufen kann man der Wassergasreaktion zuschreiben, während dem Gebiet zwischen der zweiten und der dritten Stufe die Verbrennung von Kohlenoxyd und die Bildung von Wasserdampf zuzusprechen wäre. Auf den fast linear abfallenden Teilabschnitten verbrennt das bei der Explosion der reagierenden Gase und Dämpfe noch verbleibende Koksstaubkorn

zu Kohlensäure, Wasserdampf und Asche, wobei es einen nicht unerheblichen katalytischen Einfluss auf die Bildung und die Reaktion der verbrennenden Gase und Dämpfe ausübt.

Aus den ermittelten Temperaturkurven der verschiedenen Korngrössen geht weiter hervor, dass bei feiner werdenden Staubteilchen bis zur molekularen Beschaffenheit der reagierenden Stoffe ein stetiger Übergang besteht von der langsamen Verbrennung über die Staubverbrennung, die Kohlenstaubexplosionsflamme bis zur Gasexplosion. Diesen Übergang zeigen deutlich die in Fig. 6 angeführten Temperaturkurven.

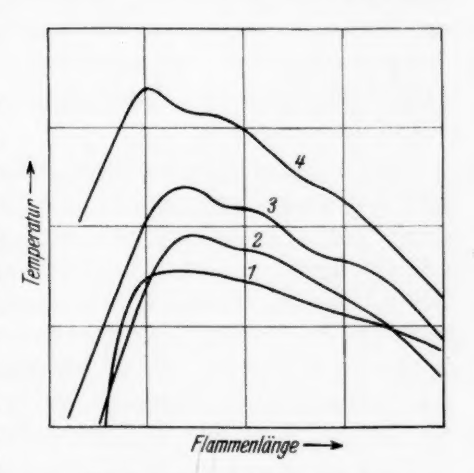


Fig. 6. Temperaturkurvenform.
1 Abbrand grober Teile; *2* Abbrand feiner Teile; *3* Kohlenstaubexplosionsflamme; *4* Gasexplosionsflamme.

Der langsame Abbrand der gröberen Staubteile geht nach der glatten Kurvenform vor sich (Kurve 1 in Fig. 6). Die aus der Kohle entwickelten Gas brennen, da sie gleichmässig unterwegs ausgetrieben werden, neben den glühenden Staubkörnern ab, ohne andere Teilreaktionen unter sich eingehen zu können, die eine erhebliche Steigerung der Temperatur auf kurzem Wege ermöglichen. Die Kurve, die dem Abbrand feiner Staubteile in der Kohlenstaubfeuerung zukommt, zeigt Ansätze zu einer Aufteilung der Kurvenform (vgl. S. 414). Der Verbrennungsverlauf reicht schon nahe an die Staubexplosionskurve heran. Bei der Kurve für die Kohlenstaubexplosionsflamme ist die Teilung vollzogen. Jedoch ist die Wandlung zur Verbrennungsreife noch zu langsam. In der zweiten Phase aber gleicht die Staubexplosion ganz der Gasexplosion[1]). Die Kurve für die Gasexplosion unterscheidet sich von der der Staubexplosion allein durch das schärfer ausgeprägte Maximum, durch ihre bedeutend höher liegende Temperatur und durch die bedeutend kürzere Zeit, die zur Wandlung zur Verbrennungsreife nötig ist. Die Kurven 1 und 2 sind Temperaturkurven der Kohlen-

---

[1]) Beyersdorfer, P., S. 87 und Steinbrecher, H., S. 28.

staubfeuerung[1]), Kurve 3 ist die in Fig. 3 wiedergegebene Kohlenstaubexplosions-Temperaturkurve. Die Temperaturkurve der Gasexplosionsflamme Kurve 4 ist die von HENNING und TINGWALDT ausgemessene Flamme des Acetylen-Sauerstoffbrenners[2]). Jedoch wurde die Kurve nach den in der Arbeit tabellarisch angegebenen Temperaturwerten gezeichnet; Aufteilung in die Teilstufen wird ersichtlich, wenn die als Fehlmessungen angeführten Werte in die Kurvenform mit einbezogen werden. Da nun die nach den Temperaturwerten dieser Gasexplosionsflamme gezeichnete Kurve die gleiche Form hat wie die der hier angegebenen für die Staubexplosionsflamme, erscheint die Behauptung hinreichend begründet, dass es sich bei der betrachteten Staubflamme um eine kontinuierliche, stehende Kohlenstaubexplosionsflamme handelt.

Als weiterer Beweis dieser Behauptung kann der Übergang zu immer höheren Temperaturen mit zunehmender Feinheit der Korngrösse gelten; ausserdem tritt damit das Explosionsmaximum immer schärfer hervor und verschiebt sich zum Flammenanfang hin. Diese letzte Tatsache deutet auf die schnelle Entwicklung zur Explosionsreife hin, die bei den Gasexplosionen nur eine ganz kurze Zeitspanne in Anspruch nimmt. Der Übergang von der Oberflächenreaktion zur Volumenreaktion lässt sich an der Abkürzung dieser für die Verbrennungsreife nötigen Zeitspanne deutlich erkennen.

Somit entspricht die hier entwickelte Kohlenstaubexplosionsflamme prinzipiell den Vorgängen, die bei einer schlagartigen Kohlenstaubexplosion eintreten. Die Methode der stehenden Staubexplosion erlaubt jedoch gewisse Messungen, die an den schlagartig verlaufenden Explosionen nicht möglich sind.

---

[1]) HINZ, F., Über wärmetechnische Vorgänge der Kohlenstaubfeuerung. Berlin: Julius Springer 1928. [2]) HENNING und TINGWALDT, Z. Physik 48 (1928) 805/823.

II. Teil[1]).

Flamme, Strömungen und Temperatur gemischter Kohlenstaub-Gas-Explosionen.

Von H. Köttgen.

Es wird eine laboratoriumsmässige Methode zur Erzeugung gemischter Staub-Gas-Explosionen angegeben. Das Verhalten von Kohlenstaub-Methan-Flammen bei Änderung des explosiblen Gemisches sowie deren Strömungsverhältnisse und der Zündvorgang werden untersucht. Die pyrometrisch vermittelte Temperaturverteilung dieser Flammen wird besprochen und eine Abhängigkeit der Temperatur von Methangehalt festgestellt. Die Explosionszonen lassen sich chemisch und physikalisch festlegen.

Zur Darstellung stehender gemischter Kohlenstaub-Gas-Explosionen wurde die in Teil I von E. A. Fuhrmann beschriebene Apparatur (S. 391) umgeändert. Eingehende Vorversuche zeigten, dass es ratsam ist, zunächst das Staub-Luft-Gemisch zu erzeugen, dem dann sofort nach Verlassen der Mischvorrichtung ein Brenngas beigemengt wird. Werden die beiden Brennstoffe Staub und Gas erst an der Düse nach Art der Schweissbrenner gemischt, so erhält man einen Innen- und Aussenkegel der Gasverbrennung, die, wie in Teil I erwähnt, nur zur Zündung des Staubes dienen, d. h. Staub- und Gasverbrennung sind weitgehend voneinander unabhängig und können mit dem Flammenspalter getrennt werden. Dagegen sind die wesentlichsten Merkmale der gemischten Staub-Gas-Explosion, nämlich Unspaltbarkeit der Flamme, Ineinandergreifen von Staub- und Gasverbrennung, sowie Ausbildung von drei gemeinsamen Explosionszonen, experimentell nur darzustellen, wenn das Gas vor der Düse beigemengt wird. Da bei der Herstellung gemischter Explosionen die Ausbildung eines reinen Gasinnenkegels unbedingt vermieden werden muss, wird die stetige Selbstzündung der Flamme nahezu unmöglich gemacht. Denn die Zonen, in denen die Flamme den zur Zündung notwendigen Mindestenergiebetrag aus sich heraus in Form von Wärme produziert, liegt zu weit vom Brennerrand entfernt, um diesen zu erhitzen und so die Ausbildung einer Brennfläche möglich zu machen. Ausserdem muss aus rein technischen Gründen wegen der Anwesenheit grosser Staubmengen die Ausströmungsgeschwindigkeit grösser als die Verpuffungsgeschwindigkeit des Gemisches gehalten werden. Deshalb wurde 1 cm über der Düse, die zur Ausbildung eines gut zusammenhängenden Gemischstrahles und

[1]) Siehe oben S. 391.

zur Erzielung einer guten Flammenform als Messingrohr von 120 mm Länge und 4 mm lichter Weite ausgebildet war, eine künstliche Brennfläche in Gestalt eines Funkens von 1 cm Länge angebracht. Die Flamme sitzt nun auf dem Funken auf, kann jedoch infolge hoher Strömungsgeschwindigkeit nicht auf die Düse oder Leitung zurückschlagen.

Wird die Staubkonzentration des Gemisches innerhalb der Staubexplosionsgrenzen gehalten und Gas beigemengt, so bildet sich die Flamme einer gemischten stehenden Explosion aus. Der Staub war der in Teil I genauer besprochene Oberschlesische Gasflammkohlenstaub. Die verwendeten Gase waren Erdgas (in Stahlflaschen geliefert mit etwa 90% Methan) und Leuchtgas mit folgenden Bestandteilen:

Wasserstoff	48 %	Stickstoff	2 %
Methan	32 %	Sauerstoff	2 %
Kohlenmonoxyd	6 %	Kohlenwasserstoffe	2 %
Kohlendioxyd	2 %	Wasser	3 %

In Tabelle 1 sind die Daten zweier charakteristischer Brennversuche angegeben, bei denen die Kohlenstaubkonzentration stets innerhalb der Explosionsgrenzen lag, bei Versuch I die Leuchtgaskonzentration oberhalb, bei Versuch II die Methankonzentration unterhalb der unteren Explosionsgrenze.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches:	I	II
Art der Gasbeimengung:	Leuchtgas	Methan
Relativer Strömungsdruck der Gasbeimengung in mm H_2O-Säule	10	3
Gesamtdüsendruck in mm H_2O-Säule	40	29
Gasverbrauch in Liter/Std.	79	25·5
Kohlenstaubverbrauch in g/Std.	308	308
Luftverbrauch in Liter/Std.	739	670
Gaskonzentration in Volumproz.	10·7	3·8
Staubkonzentration in g/m³	417	460
Ausströmgeschwindigkeit in m/sec	20	16
Flammenlänge in cm	18	25

Versuche, die Staubkonzentration in der Flamme ausserhalb gewisser Grenzen zu ändern, gelangen nicht; denn sobald die Konzentration geändert wird, zieht sich die Flamme zusammen, so dass innerhalb des von der Flamme erfüllten Raumes die gleiche Kon-

zentration wie vorher herrscht. Die Flamme stellt sich offenbar immer so ein, dass in ihr die günstigsten Explosionsbedingungen zu finden sind. Dagegen lässt sich die Methankonzentration ändern. Unter 3·5 Volumproz. Methanzusatz erlischt die Flamme. Über 11 Volumproz. Methanzusatz hebt sich die Flamme vom Funken ab, eine Erscheinung, auf die später genauer eingegangen wird. Tabelle 2 gibt einige Daten der Flamme bei wechselnder Methankonzentration an. Hierbei wurde die Flammenlänge konstant auf 25 cm gehalten, da bei dieser Länge unabhängig von der prozentualen Zusammensetzung des Gemisches stets restlose Verbrennung stattfindet, und

Tabelle 2.

Nr. des Versuches:	I	II	III	IV	V
Staubkonzentration in g/m^3	615	460	373	331	310
Methankonzentration in Volumproz.	0	3·8	6·5	8·3	10
Gesamtdüsendruck in mm H_2O-Säule	40	29	30	30	30
Ausströmgeschwindigkeit in m/sec	16·35	16	15·9	15·7	15·4

da die Flamme bei dieser Länge stets die gleiche Form hatte. Versuch I (Tabelle 2) wurde mit der in Teil I angegebenen Versuchsanordnung gemacht; er stellt eine reine Staubexplosion dar und dient

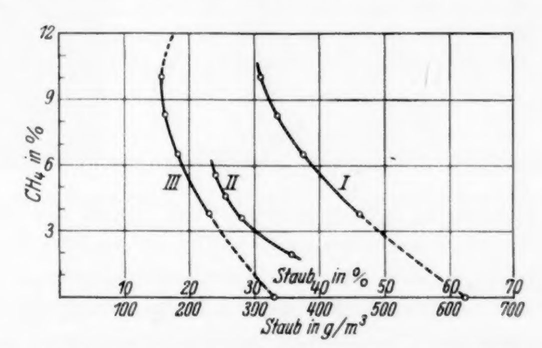


Fig. 1. Abhängigkeit der Staubkonzentration vom Methangehalt (Explosionsgünstigste Konzentrationen).

hier nur zum Vergleich. Es zeigt sich, dass mit wachsender Methankonzentration die Staubkonzentration sinkt, da die Flamme sich stets auf die explosionsgünstigste Gesamtkonzentration einstellt. Gibt man, wie dies in Tabelle 3 geschieht, die Konzentrationen in gleichem Masse an, so ergibt sich bei Rechnung mit Volumprozent, dass die Gesamtkonzentration ungefähr konstant bleibt. In Fig. 1 sind diese

Tabelle 3.

Staub in g/m³	Gewichtsproz. Methan	Gewichtsproz. Staub	Volumproz. Methan	Volumproz. Staub
460	1·94	35·6	3·8	23
373	3·61	28	6·5	18·2
331	4·61	25·3	8·3	16·1
310	5·55	24	10	15·8

explosionsgünstigsten Kohlenstaub-Methan-Konzentrationen graphisch aufgetragen. Bei Kurve I ist der Staub in g/m³ und Methan in Volumprozent angegeben, bei Kurve II Staub und Methan in Gewichtsprozent, bei Kurve III beides in Volumprozent. Extrapoliert man die Kurven I und III, so gelangt man für 0% Methan, d. h. für reine Staubexplosion, zur Staubkonzentration 622 g/m³ bzw. zu 32·7 Volumproz., während für reine Staubexplosionen mit ganz anderer Anordnung aber unter ähnlichen Bedingungen 615 g/m³ bzw. 30 Volumproz.

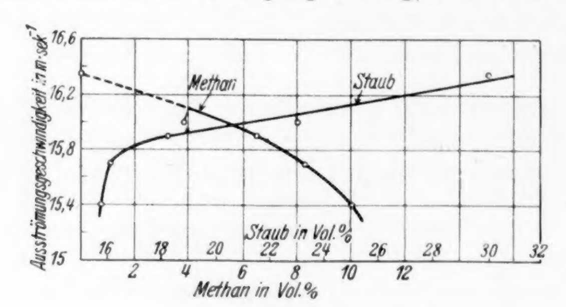


Fig. 2.
Abhängigkeit der Ausströmungsgeschwindigkeit vom Gehalt an Staub und Methan.

(Tabelle 1, Versuch I) gemessen sind. Fig. 2 gibt die Abhängigkeit der Ausströmungsgeschwindigkeit vom Gehalt an Staub und Methan an. Auch hier fügen sich die Werte für reine Staubexplosion gut in die Kurven ein. Der grösste Fehler beträgt 6·2%, ist also in Anbetracht der durch die Anwesenheit von Staub verursachten Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten hinzunehmen. Auf Grund dieser Zusammenhänge können nun die bekannten Anschauungen über den Übergang der Staubexplosion in die Gasexplosion und über die stetige Änderung der Explosionseigenschaften und Bedingungen beim Übergang von einem kolloiddispersen System in ein molekulardisperses bestätigt werden.

Da eine Staubexplosion schliesslich in eine Gasexplosion übergeht, ist das ganze von der Flamme erfüllte Volumen mit Gasen angefüllt,

die sich in einem stabilen Strömungszustand befinden. Die glühenden Staubpartikeln machen die Strömungslinien sichtbar und geben Aufschluss über den sogenannten „steifen" und „wirbelnden" Flammenteil. Deshalb wurde zur Untersuchung der Flammenströmungen eine grosse Anzahl von Laufbildaufnahmen und von gewöhnlichen Aufnahmen mit wechselnder Belichtungszeit gemacht. Danach ergibt sich folgendes Bild der Strömungsverhältnisse. Da der verwendete Staub ein Gemisch aus den verschiedensten Korngrössen ist, die je nach ihrer Masse verschieden grosse kinetische Energie besitzen, befinden sich Körner gleicher Grösse und gleicher kinetischer



Fig. 3. Normale Flamme der gemischten Kohlenstaub-Methanexplosion.

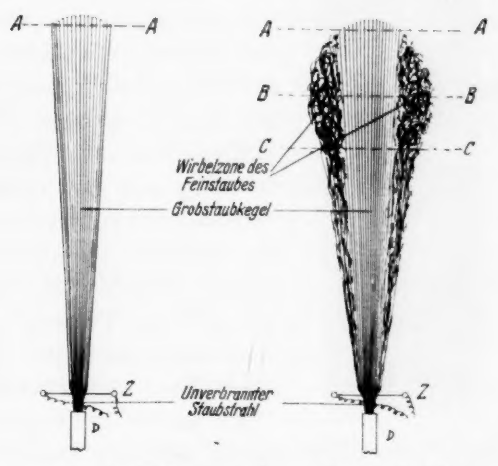


Fig. 4. Strömungsschema der gemischten Kohlenstaub-Methanflamme.

Energie im allgemeinen im gleichen Strömungszustand; sie legen also in der Flamme immer die gleiche Bahn zurück. Der gröbste Staub ist in Flammenmitte zu finden, während von der Flammenmitte weg nach dem Saum zu der Korndurchmesser sinkt. Der grobe Staub, der am intensivsten leuchtet und deshalb mit sehr kurzer Belichtungszeit getrennt von den Feinstaubwirbeln aufgenommen wurde, geht wirbelfrei durch die Flamme hindurch, da seine Körner zu hohe kinetische Energie haben, um durch die Gaswirbel und das Auflösen des Flammenmantels nach der Flammenspitze zu aus ihrer Bahn abgelenkt zu werden. Den konisch sich nach oben verbreiternden Strahl des laminar

strömenden groben Staubes nenne ich Grobstaubkegel. Seine Körner haben die längste Verbrennungsdauer und erlöschen erst an der Flammenspitze. Die obere Flammengrenze ist gegeben durch die Verbindungslinie der Punkte, in denen die groben Körner erlöschen, d. h. völlig abgebrannt sind. Da die Korngrösse im Grobstaubkegel von der Achse weg nach aussen hin abnimmt und da die Bahn der kleineren Körner bis zur Stelle ihres völligen Abbrandes kürzer ist, kommt die in Fig. 3 gut erkennbare, flach kegelförmige obere Flammengrenze zustande, die in Fig. 4 gestrichelt gezeichnet ist. Die Entstehung der oberen Flammengrenze beruht auf der Staubgruppierung. Der feine und feinste Staub wird bald nach Verlassen der Düse von den Flammengaswirbeln erfasst und befindet sich stets in Wirbelzonen. Er hat das Bestreben, den Grobstaubkegel zu verlassen; er wird durch die Wirbelung nach aussen getragen, da er nur geringe kinetische Energie besitzt.



Fig. 5. Kohlenstaub-Methanflamme im Augenblick der Zündung.

Das aus der Düse strömende Gemisch erreicht den Funken, von dem der Feinstaub und das Methan gezündet wird. Es bildet sich nun eine wirbelnde Zündflamme aus. Sobald durch diese kleine Flamme genügend Zündenergie an den Grobstaubkegel abgegeben wird, beginnt auch dieser sich zu entflammen. Diesen Augenblick der Zündung gibt Fig. 5 wieder. Der untere breite Teil der Flamme ist die wirbelnde Feinstaubzone, durch die sich wie ein schwarzer Streifen der noch nicht entflammte Grobstaubkegel unbeeinflusst durch die Wirbelung hindurchzieht. Die Fortsetzung des Grobstaubkegels über die Zündzone nach oben hin ist bereits entflammt. Hat die Zündung sich bis zur Höhe *AA* (Fig. 4) fortgepflanzt, so wird der untere Teil der Flamme „steif“. Deswegen und weil die Trennung des feinen Staubes vom groben erst in Höhe der Linie *CC* (Fig. 4) vollständig ist, lagert sich der gesamte Feinstaubwirbel unterhalb der breitesten Stelle des Grobstaubkegels in der Zone zwischen *AA* und *CC* an diesen an. Die Linie *BB* gibt die Lage der grössten Druckverbreiterung der Flamme an. Sie beträgt im Mittel 1 : 7·7 (Bunsenflamme 1 : 3). Dass die breiteste Stelle der Flamme nicht wie bei der Bunsenflamme im unteren Drittel,

sondern im oberen Drittel liegt, kommt daher, dass die pyrogene Zersetzung des Staubes eine gewisse Zeit beansprucht, und dass dem „vergasten" Staub in dieser Zone durch Mischung mit der Aussenluft noch weitere Verbrennungsluft zugeführt wird, was in den unteren Zonen infolge der „Flammensteifheit" nicht möglich ist. Auf diese Art und Weise erklärt sich die in Fig. 3 wiedergegebene charakteristische Flammenform.

Die Wirbelzone verlässt bei hoher Methankonzentration (über 11 Volumproz.) ihren gewöhnlichen Platz, weil dann die Explosionsgeschwindigkeit gesteigert wird. Dies geschieht, indem die Wirbelzone, sobald ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit grösser geworden ist als die Geschwindigkeit des anströmenden Gemisches, durch das Gemisch hindurchgeht, d. h. am Grobstaubkegel, der unverändert bleibt, nach unten wandert. Sie bildet dann zugleich die Flammenbasis und die Zündzone, derart, dass die Flamme in 2 bis 15 cm Entfernung von der Düse in der Luft freischwebend brennt. Die hier beobachtete Explosionswelle, die in Analogie zur Stosswelle der Detonation Verpuffungswelle heissen müsste, hat eine ganz charakteristische Geschwindigkeit, je nach Änderung der Ausströmungsgeschwindigkeit geht die Wirbelzone auf den Brenner zu oder wird nach oben abgedrängt. Wenn Fortpflanzungs- und Strömungsgeschwindigkeit entgegengesetzt gleich sind, bleibt die Wirbelzone stehen. Alle diese Fälle sind experimentell nachgewiesen und kinematographisch aufgenommen.

Genau wie bei den Detonationswellen besteht hier in der Verpuffungswelle ein Kompressionsstoss, dessen Vorhandensein sich durch die Druckverbreiterung kurz hinter der Wellenfront äussert. Da relativ zur Geschwindigkeit der Flammenzone die Geschwindigkeit des Grobstaubkegels negativ wird, entspricht letztere der Nachschwadengeschwindigkeit. Die Berechnung beider Geschwindigkeiten nach den von R. Becker[1]) angegebenen Formeln versagt, da Druck und Volumen vor und hinter der Wellenfront in diesem Falle nicht zu ermitteln sind. Die bekannte Formel $t = \frac{d}{D} \cdot \frac{T_2}{T_1}$ liefert mit den Werten:

t (Explosionszeit) $= {}^1/_{125}$ sec (photographisch ermittelt),
d (Dicke der Flammzone) $= 65$ mm (photographisch ermittelt),
T_1 (abs. Temperatur des unverbrannten Gemisches) $= 288°$,
T_2 (abs. Temperatur der Flammzone) $= 2216°$

---

[1]) Becker, R., Z. Physik 8 (1922) 333.

für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flammzone den Wert $D = 1{\cdot}01$ m/sec. T_2 ist rechnerisch bestimmt worden aus der photographisch ermittelten relativen Volumenvergrösserung. Die Geschwindigkeit der Flammzone $D = 1{\cdot}01$ m/sec erscheint gegen die Ausströmgeschwindigkeit von etwa 16 m/sec zu klein. Wahrscheinlich genügt obige Formel, die für Gasexplosionsflammen aufgestellt wurde, nicht der gemischten Staub-Gas-Explosion.

Die Ausbildung der für die wellenförmige Ausbreitung der Explosion äusserst wichtigen Wirbelzone ist wohl auf die bekannte sehr energische Zündkatalyse des Feinstaubes zurückzuführen. Reine Methanflammen zeigen diese Erscheinungen nicht. Sobald aber dem Methan-Luft-Gemisch Staub zugesetzt wird, lässt sich die Verpuffungswelle erzeugen. Das gelang sogar mit unbrennbarem Staub wie Zement.

Die Temperaturmessungen wurden, wie bereits erwähnt, mit einem Glühfadenpyrometer durchgeführt. Es wurden die Temperaturverteilung in Flammen mit verschiedenem Methangehalt ermittelt. Die Fig. 6 und 7 geben eine Übersicht über die Temperaturverteilungen und ihre Abhängigkeit vom Methangehalt. In Tabelle 5 ist die Abhängigkeit der Lage des Temperaturmaximums, der maximalen Temperatur und der mittleren Flammtemperatur vom Methangehalt angegeben. Diese Abhängigkeitsverhältnisse liefern alle glatte Kurven.

Tabelle 5.

Methan-konzentration in Volumproz.	Lage des Temperatur-maximums in cm Höhe über Funken	Maximale Temperatur in °C	Mittlere Flammtemp. in °C
3·8	11	1147	1051
6·5	9	1161	1091
8·3	9	1180	1103
10	10	1152	1049

Zu bemerken ist noch, dass die maximale und die mittlere Flammentemperatur bei der Flamme mit 8·3% Methan am höchsten sind. Dies entspricht der Erfahrung, dass bei reiner Methanexplosion und bei Schlagwetterexplosionen die heftigsten Explosionen bei etwa 8- bis 10%igen Gemischen erfolgen.

Die Kurven der Temperaturverteilung der gemischten Kohlenstaub-Methan-Flamme haben alle ein deutlich ausgeprägtes Maximum, davor eine kleine Einbuchtung nach unten, und im abfallenden Zweig der Kurve zwei Ausbuchtungen nach oben, gewissermassen zwei

Knicke, die bewirken, dass die Kurve hinter dem Maximum treppenförmig abfällt. Es liegt nahe, diese Gestalt der Kurve auf Messungsfehler zurückzuführen und durch Mittelung der Punkte eine glatte Kurve zu konstruieren. Indes erscheint ein derartiges Verfahren, wie es bislang in der Regel bei Temperaturverteilungen geübt wurde,

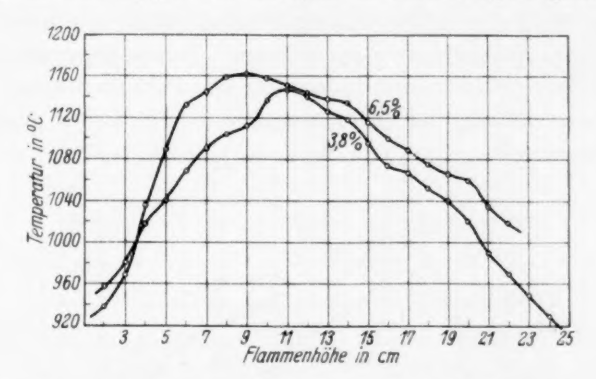


Fig. 6. **Temperaturverteilungen der Kohlenstaub-Methanflammen mit 3·8 und 6·5 % Methanzusatz.**

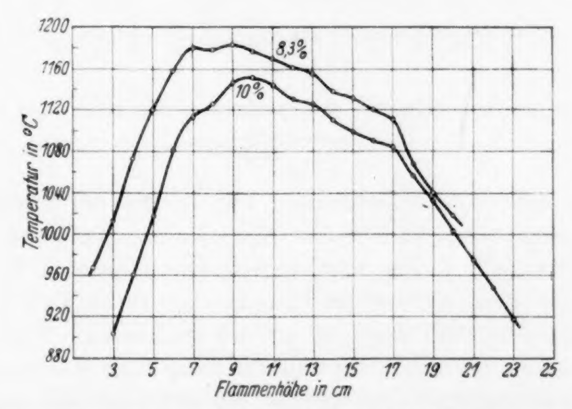


Fig. 7. **Temperaturverteilungen der Kohlenstaub-Methanflammen mit 3·8 und 10 % Methanzusatz.**

nicht ohne weiteres als berechtigt. Es ergibt sich nämlich bei allen Explosionsflammen ein ähnlicher treppenförmiger Abfall hinter dem Temperaturmaximum, wenn man alle Messpunkte mit einer Kurve verbindet. Die an dieser Stelle in Teil I dieser Arbeiten über Staubexplosionen von E. A. FUHRMANN angegebenen Temperaturvertei-

lungen der reinen Staubexplosionsflammen zeigen ebenfalls sehr deutlich die Stufen im Abfall der Kurven.

Um den Einwand, es handele sich hier um einen Einfluss des Kohlenstaubes, auszuschliessen, ist die vom Verfasser ermittelte Temperaturverteilung der Leuchtgas-Kohlenstaub-Flamme mit 10% Leuchtgas und 412 g/m³ Staub verglichen worden mit der von F. Henning und C. Tingwaldt angegebenen Temperaturverteilung der Sauerstoff-Acetylen-Flamme[1]) sowie der von P. Waggener ermittelten Temperaturverteilung der Bunsenflamme[2]). Fig. 8 gibt graphisch die Temperaturverteilung der Leuchtgas-Kohlenstaub-Flamme an, Fig. 9

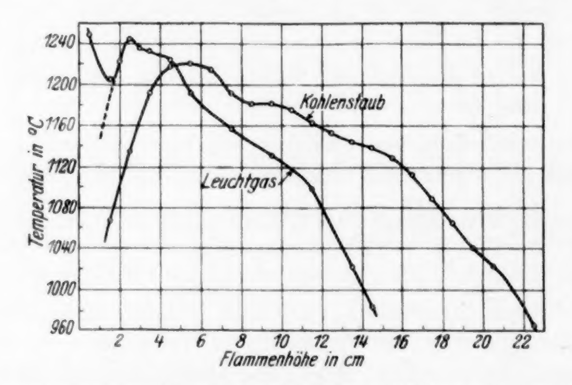


Fig. 8. Temperaturverteilungen der Leuchtgas-Kohlenstaub- und der reinen Kohlenstaubflamme.

die der Sauerstoff-Acetylenflamme, Fig. 10 die der Bunsenflamme (Kurve I entspricht dem äusseren Mantelsaum, Kurve II der Mitte der Flammenachse). In Fig. 8 ist vergleichsweise noch die Temperaturverteilung der reinen Kohlenstaubflamme (vgl. Teil I, Tabelle 1, Fig. 3) eingezeichnet. In Fig. 9 und 10 ist der stufenweise Verlauf immer dick ausgezogen, der sich unter Einbeziehung aller Messpunkte in die Kurve ergibt, gestrichelt gezeichnet ist der von den betreffenden Autoren durch Mittelung erhaltene glatte Kurvenverlauf. Selbst bei Kohlenstaubfeuerungen, die nicht erhebliche explosible Charakteristik zeigen, lässt sich die treppenförmige Kurvenform erkennen, die ich daher für reell halte (vgl. S. 399, Fig. 6 und S. 414).

1) Henning, F. und Tingwaldt, C., Z. Physik **48** (1928) 805. (Gemessen mit Linienumkehrmethode.) 2) Waggener, P., Wied. Ann. **58** (1896) 579. (Gemessen mit $Pt-Pt/Rh$-Thermoelement.)

Es scheint mir daher wohl sicher, dass die für Explosionsflammen charakteristische Kurve der Temperaturverteilung unabhängig von der Höhe der Temperaturen jedesmal hinter dem Kurvenmaximum einen stufenweisen Abfall besitzt, der daher ein besonderes Merkmal der Explosionsflammen bildet.

Nun sind die verschiedenen Zonen einer Flamme bekanntlich nicht nur strömungsmässig sondern auch chemisch festgelegt. Eine

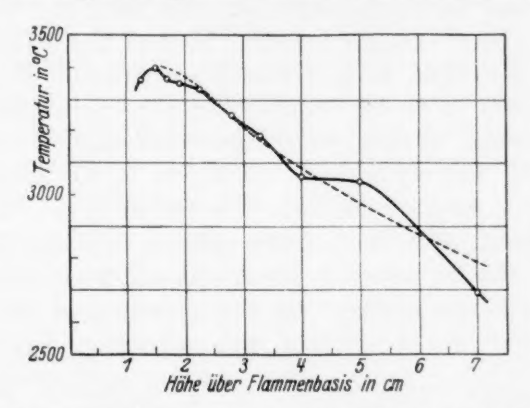


Fig. 9. Temperaturverteilung der Sauerstoff-Acetylenflamme.

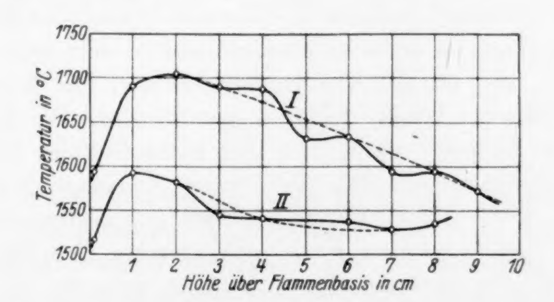


Fig. 10. Temperaturverteilung der Bunsenflamme.

Veränderung der Strömungsverhältnisse führt zur Verlagerung der Explosionszonen. Da nun im Reaktionsschema des Methans und in dem des Staubes eine Reihe von Teilreaktionen identisch sind, werden sich derartige Reaktionen an den Stellen abspielen, wo sie die günstigsten Reaktionsbedingungen vorfinden. Es zeigt sich nun bei der kombinierten Verbrennung von Methan und Kohlenstaub, dass sich auch hier drei Zonen sowohl strömungsmässig wie durch die Tem-

peraturkurve festlegen lassen. Diese Zonen, die in ihrer Wirkungsweise ungefähr den drei Zonen der Gasexplosionsflammen entsprechen, will ich demgemäss mit Innenkegelzone, Zwischengaszone und Aussenkegelzone bezeichnen. Da in anderen Fällen das Temperaturmaximum mit der Spitze des Innenkegels zusammenfällt, so deutet bei der Temperaturverteilung der kombinierten Methan-Kohlenstaubverbrennung das Temperaturmaximum anscheinend die Grenze zwischen Innenkegel- und Zwischengaszone an. Man kann sich vielleicht das folgende Bild des Vorganges machen: Methan und Kohlenstaub gelangen beide unzersetzt in das Gebiet des explosiblen Abbaues hinein und werden daher zu Anfang der Innenkegelzone unter starker Wärmeaufnahme zersetzt, so dass der Temperaturanstieg bis zum Kurvenmaximum eine Störung erleidet; die Kurve in der Zersetzungszone zeigt daher eine Einbuchtung nach dem Gebiet niedrigerer Temperaturen. Bei reiner Gas- oder Staubexplosion zeigt der Temperaturanstieg diese Störung nicht, da der Brennstoff bereits zersetzt in die Hauptexplosionszone gelangt. Bei der Bunsen- und Gebläseflamme wird dies durch die Ausbildung und selbsttätige Erneuerung der Brennfläche erzielt, bei der reinen Kohlenstaubflamme durch die pyrogene Zersetzung des Staubes in der Zündflamme, teils unter dem Flammenspalter, teils in den unteren noch nicht leuchtenden Teilen der Flamme. Bei der Leuchtgas-Kohlenstaub-Flamme ist diese Störung nicht zu erkennen, da das Temperaturmaximum sehr nahe am Zündfunken liegt, und da das Temperaturfeld bzw. der Kurvenanstieg durch die Nähe des heissen Funkens gestört wird. Die Zersetzungsprodukte des Methans verbrennen nun in exothermer Reaktion zu Zwischenprodukten nach dem bekannten Schema[1]), während der Kohlenstaub nach seiner pyrogenen Zersetzung Autoxydation zeigt, die in ihrer beschleunigten Phase das gesamte Gemisch zündet[2]).

Am Ende der Innenkegelzone befinden sich, da die Zwischen- und Zerfallsprodukte in kombinierter Reaktion, — sei es, dass sie von der Kohlenstaub-, sei es von der Methanverbrennung herrühren —, am explosiblen Abbau beider Brennstoffe sich beteiligen, wahrscheinlich nur noch Hydroxyle, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Dicarbon. Die Zwischengaszone ist dann dadurch gekennzeichnet, dass der weitere Abbau der entstehenden Produkte unter katalytischer Wir-

---

[1]) Lauer, F. J., Z. Physik **82** (1933) 179. [2]) Bleibtreu, H., 13. Berichtfolge des Kohlenstaubausschusses des Reichskohlenrates. Berlin 1928. Rosin, P., Z. Ver. dtsch. Ing. **73** (1929) 722.

kung der intermediären Gebilde OH und H_2 erfolgt. Die Bildung von OH nach der Reaktion

$$O_2 + H_2 = 2\,OH - 16 \text{ kcal} \tag{1}$$

ist wie die weitere Abspaltung von atomarem und molekularem Wasserstoff sehr stark endotherm, so dass auf das Temperaturmaximum am Ende der Innenkegelzone ein starker Temperaturabfall zu Anfang der Zwischengaszone erfolgt. In der Mitte der Zwischengaszone herrscht eine maximale Konzentration der kombinierten Produkte, die sich zudem noch im Gleichgewicht befinden mit den entstehenden und den unzersetzten die Zone verlassenden Produkten. Die aus der Kohleverbrennung stammenden Kohlenwasserstoffe befinden sich im Gleichgewicht mit den Wasserstoffatomen und -molekülen. Ebenso werden nach dem Schema

$$\begin{array}{c} 2\,H_2 + 2\,OH = 2\,H_2O + 2\,H + 30 \text{ kcal} \\ 2\,H + O_2 = 2\,OH + 84 \text{ kcal} \\ \hline 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 2{\cdot}57 \text{ kcal} \end{array} \tag{2}$$

aus zwei H-Atomen und zwei Hydroxylen schliesslich beliebige Mengen molekularen Wasserstoffes und Sauerstoffes in Wasserdampf überführt. Mit den auf die Ausbildung des Gleichgewichtszustandes folgenden wichtigsten Teilreaktionen

$$\begin{array}{l} C_2 + OH \rightarrow CO + CH \\ CH + OH \rightarrow CO + H_2 \\ CO + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \\ CO + OH \rightarrow CO_2 + H \end{array}$$

setzt die erneute Verbrennung gegen Ende der Zwischengaszone ein. Die dabei freiwerdenden Wärmemengen sowie die Ausbildung des Gleichgewichtszustandes bewirken, dass der Temperaturabfall verringert wird. Es kann sogar geschehen, dass die Temperatur wieder ansteigt, wie das bei der in Teil I in Fig. 3 angegebenen Kohlenstaubflamme zu Ende der Zwischengaszone der Fall ist (vgl. Kohlenstaubkurve in Fig. 8).

Die analogen Verhältnisse finden sich in der Aussenkegelzone wieder. In deren Beginn werden nach den Gleichungen

$$\begin{array}{l} CO_2 + H_2 = CO + H_2O - 10{\cdot}3 \text{ kcal} \\ CO_2 + C \rightarrow 2\,CO - 2 \cdot 19 \text{ kcal} \\ C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 27{\cdot}93 \text{ kcal} \end{array}$$

in endothermer Reaktion die für diese Zone charakteristischen intermediären Gebilde CO und H_2 gebildet; es folgt daher auf das Ende der Zwischengaszone, in dem die Temperatur nur schwach abfällt, wieder ein starker Temperatursturz. Auf diese Weise wird das Nebenmaximum in die Temperaturverteilungskurven verständlich. Der durch die Bildung der verketteten Glieder hervorgerufene Gleichgewichtszustand und die nunmehr einsetzende Verbrennung nach den Gleichungen

$$CO + O_2 = CO_2 + O + 2 \text{ kcal}$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10 \text{ kcal}$$
$$C + O \rightarrow CO + 29{\cdot}65 \text{ kcal}$$
$$CO + O \rightarrow CO_2 + 68 \text{ kcal}$$

vermindern den Temperaturabfall. Sobald über diese letzten Reaktionen die endgültigen Abbauprodukte gebildet sind, sinkt die Temperatur schnell. Im Zusammenhang damit sei folgendes erwähnt. F. Hinz hat die Temperaturverteilung von Kohlenstaubfeuerungen angegeben[1]), ohne den treppenförmigen Verlauf der Kurven zu erkennen, der sich bei Benutzung aller Messpunkte ergibt (vgl. S. 399, Fig. 6). Bei der Rauchgasanalyse zeigte sich, dass an Stellen, die über der glatten Kurve liegen, also das Ende einer Zone angeben, stets Kohlendioxyd zu finden war, während an Stellen, die unter der glatten Kurve liegen, stets CO gefunden wurde. Eine derartige Stelle ist also Zonenmitte, in der CO als intermediäres Gebilde in maximaler Konzentration sich befindet.

Es ergibt sich also als wahrscheinlich für die Kohlenstaub-Methan-Flamme, dass bei 8·3% Methanzusatz und bei 10% in 12 cm Höhe über Funken bei 3, 8 und 6·5% Methanzusatz in 13 cm Höhe über Funken sich eine maximale Menge OH befinden muss, welches bei 13 bzw. 14 cm bereits wieder verschwunden ist. Ebenso lässt sich diese Stelle für CO im Aussenkegel festlegen. Tabelle 7 gibt nunmehr eine Übersicht über die Lage der Explosionszonen bei verschieden grossem Methanzusatz. Dabei ist unter Zonenmitte die Stelle zu verstehen, an der die intermediären Gebilde ihre maximale Konzentration haben. Die Lage der Explosionszonen lässt sich bekanntlich rein strömungsmässig und auf Grund der Temperaturverteilungskurve ermitteln. Das ist bei der Flamme mit 10% Methan

[1]) Hinz, F., Über wärmetechnische Vorgänge der Kohlenstaubfeuerung. Berlin 1928. S. 18 bis 21.

Tabelle 7.

M	*IK*	*ZG*	*MZG*	*AK*	*MAK*
3·8	3 —11	11 —14	13	14—20	17
6·5	3 — 9	9 —14	13	14—20	18
8·3	3 — 9	9 —13	12	13—17	14
10 a)	3 —10	10 —13	12	13—17	15
b)	3·3— 8·7	8·7—13	—	13—18·8	—

M = Methankonzentration in Volumproz. *IK* = Innenkegelzone. *ZG* = Zwischengaszone. *MZG* = Mitte der Zwischengaszone. *AK* = Aussenkegelzone. *MAK* = Mitte der Aussenkegelzone.

gemacht. Die mit *a* bezeichnete Reihe gibt die mit der Kurve ermittelte Zonenlage, die Reihe *b* die strömungsmässig an Hand der Fig. 3 ermittelte Zonenlage an. Bei den verwickelten Verhältnissen der hier im Hinblick auf die Explosionsvorgänge im Bergbau studierten Flammen kann zunächst nicht erwartet werden, dass mehr als eine brauchbare Arbeitshypothese gegeben wird, die freilich an Hand der Temperaturmessungen geprüft worden ist. Der Vergleich mit den komplizierten Vorgängen selbst bei der einfachen Wasserstoffflamme zeigt, wieviel noch zur Klärung der Vorgänge an den Staubflammen zu tun bleibt.

Das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe. III.

Von

Nils Hellström.

(Eingegangen am 24. 5. 34.)

In zwei früheren Mitteilungen[1]) wurde über das Reaktionsvermögen der Thioglykolsäure gegenüber den Halogenessigsäuren und ihren Amiden berichtet, wobei sie als sekundäres und primäres Salz sowie als freie Säure verwendet wurde. Die Arbeit wird hier in geplanter Weise fortgesetzt, indem einige Versuche mit der Thioglykolsäure als Schwermetallverbindung und den Halogenessigsäuren mitgeteilt werden. Diese Versuche zeigen, dass unter Umständen eine Schwermetall—Schwefelverbindung mit Halogenestern mit gut messbarer Geschwindigkeit reagieren kann.

1. Einleitung.

Schon P. Claesson[2]) machte auf die Mannigfaltigkeit der Salze der Thioglykolsäure aufmerksam, indem er für sie die folgenden Typen aufstellte:

$$HSCH_2COOMe \qquad \text{I.}$$
$$MeSCH_2COOMe \qquad \text{II.}$$
$$MeSCH_2COOH \qquad \text{III.}$$

I und II stellen gewöhnliche Salze einer zweibasischen Säure dar. Da die Mercaptogruppe der Thioglykolsäure nur sehr schwach sauer ist, $K_{\text{Diss}} = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$ [3]), sind Salze von Typus III nur dann zu erwarten, wenn das Metall in hinreichend wenig dissoziierbarer Form von dem Schwefel gebunden wird. Diese Verbindungen sind als Säuren zu betrachten, und geben sekundäre Salze gemäss II oder gemäss: $Me_I SCH_2 COOMe_{II}$. Sind die zwei Metallatome in II durch ein einziges, zweiwertiges, ersetzt, können diese Salze sowohl monomolekular als bimolekular geschrieben werden, was auch angebracht erschien, um die Eigenschaften der Barium-[4]) und Bleisalze[5]) zu erklären. Im besonderen sind von P. Claesson[2]), C. N. Myers[6]) und

---

[1]) Hellstöm, N., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 242; **163** (1932) 33.
[2]) Claesson, P., Liebigs Ann. Chem. **187** (1877) 113. [3]) Larsson, E., Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 375. [4]) Klason, P. und Carlson, T., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 732. [5]) Bauer, H. und Burschkies, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1041 und Klement, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1312.
[6]) Myers, C. N., J. Laborat. and clinic. Med. **6** (1921) 359.

A. Rosenheim und J. Davidsohn[1]) Salze von den genannten Typen, und auch von weniger durchsichtlicher Zusammensetzung hergestellt worden. T. P. Hilditch[2]) hat auch mit der Chlorquecksilberthioglykolsäure ein gemischtes Salz vom Typus:

$$Hlg \cdot Me \cdot SCH_2COOH \qquad \text{IV.}$$

hergestellt.

Was das Reaktionsvermögen der Schwermetallmercaptide betrifft, so hat E. Bourgeois[3]) gezeigt, dass Bleimercaptide, K. A. Hofmann und W. O. Rabe[4]), dass aliphatische Mercaptide von Quecksilber, Platin und Prafulla Chandra Ray[5]), dass Alkylmercaptidoquecksilbernitrit mit Halogenestern reagieren, was auch W. H. Hunter und A. H. Kohlhase[6]) bei einem Silbermercaptid gefunden haben. Die Umsetzung verläuft unter Umständen in wenig übersichtlicher Weise und die Ergebnisse geben keinen Aufschluss über das Verhalten eines solchen Mercaptids in wässeriger Lösung. Hierbei ist zwar zu bemerken, dass A. Slator[7]) bei kinetischen Versuchen mit Thiosulfaten fand, dass Silber- und Bleithiosulfate im Vergleich mit dem Thiosulfation nur sehr träge oder gar nicht mit Halogenestern reagieren. Er versuchte auf Grund dieses Verhältnisses die Zusammensetzung dieser komplexen Thiosulfate zu ermitteln und die Dissoziation des Bleithiosulfates quantitativ zu bestimmen.

Wie mir aber einige Vorversuche mit Silber-, Zink-, Cadmium- und Quecksilber-Mercaptiden der Thioglykolsäure zeigten, kann die Thioglykolsäure als Schwermetallverbindung unter Umständen mit bequem messbarer Geschwindigkeit reagieren. Einigermassen zeitlich regelmässig verliefen die Umsetzungen bei den Quecksilber- und Zinkthioglykolaten und zwar unter Sulfidbildung gemäss:

$$\bar{O}COCH_2 \cdot S \cdot Me + Hlg \cdot CH_2CO\bar{O} = \bar{O}COCH_2 \cdot S \cdot CH_2CO\bar{O} + MeHlg. \qquad (1)$$

Um aber diese Reaktion näher studieren zu können, musste untersucht werden, ob oder inwieweit die nach früheren Untersuchungen[8]) auch hier denkbaren Reaktionen:

---

[1]) Rosenheim, A. und Davidsohn, J., Z. anorg. allg. Chem. **41** (1904) 231. [2]) Hilditch, T. P., Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 3587. [3]) Bourgeois, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 2312. [4]) Hofmann, K. A. und Rabe, W. O., Z. anorg. allg. Chem. **17** (1898) 26; **14** (1897) 293. [5]) Prafulal Chandra Ray, J. chem. Soc. London **109** (1916) 131, 603. [6]) Hunter, W. H. und Kohlhase, A. H., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2425. [7]) Slator, A., J. chem. Soc. London **87** (1905) 481. [8]) Loc. cit., Fussnote 1, S. 416.

$$\left.\begin{array}{l} HOCOCH_2\cdot S\cdot CH_2COOH + Hlg\cdot CH_2COOH \\ = HOCOCH_2\cdot S\cdot CH_2COOH + H\cdot Hlg \\ \qquad\quad CH_2 \quad O \\ \qquad\qquad CO \end{array}\right\} \quad (2)$$

und

$$\left.\begin{array}{l} 2H\cdot S\cdot CH_2COOH + Hlg\cdot CH_2COOH \\ = (HOCOCH_2S)_2 + H\cdot CH_2COOH + H\cdot Hlg \end{array}\right\} \quad (3)$$

störend einwirken. Dies war allerdings wenigstens während der kinetisch verfolgten Perioden der Umsetzungen, kaum zu erwarten, und damit könnte ein Vergleich zwischen das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe einerseits als Schwermetallverbindung und andererseits als Ion oder als nichtdissoziiertes Sulfhydryl möglich sein.

2. Versuche mit Quecksilbersalzen.

a) Präparatives.

Die Quecksilberbisthioglykolsäure, $Hg(SCH_2COOH)_2$, wurde gemäss P. Claesson[1]) hergestellt und aus Wasser umkristallisiert. 0·4109 g Substanz verbrauchten 21·34 cm³, ber. 21·32 cm³, 0·1007 norm. Natronlauge, und dann 22·28 cm³, ber. 22·29 cm³, 0·0963 norm. Jodlösung.

Gemäss: $HgO + HgJ_2 + 2HSCH_2COONa = 2JHgSCH_2COONa + H_2O$ wurde aus primärem Thioglykolat und frisch gefälltem Oxyd bzw. Jodid das jodquecksilberthioglykolsaure Natron hergestellt. Mit Schwefelsäure wurde die freie Säure als eine klebrige Masse erhalten, die mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde, wonach sie aus einem amorphen Pulver bestand. Ausbeute 90%. 0·8122 g Substanz wurden durch Zusatz von rund 1 g Jodkalium in Wasser gelöst und verbrauchten dann 17·64 cm³, ber. 18·15 cm³, 0·1069 norm. Natronlauge und danach 15·55 cm³, ber. 16·10 cm³, 0·1205 norm. Jodlösung. Um die Säure weiter zu reinigen wurde sie durch Zusatz von Natronlauge fast vollständig gelöst, und nach Filtrieren mit Blutkohle mit Säure wieder gefällt. Die Fällung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie in ein lockeres Pulver überging, welches wie oben weiter bearbeitet wurde. 0·8117 g Substanz wurden wie oben in Wasser mittels Jodkaliums gelöst und verbrauchten dann 18·02 cm³, ber. 18·14 cm³, 0·1069 norm. Natronlauge und dann 16·19 cm³, ber. 16·16 cm³, 0·1200 norm. Jodlösung. — Es gelang aber nicht ohne Zusatz von Jodkalium durch Neutralisation eine klare Lösung zu erhalten.

Im übrigen wurden die verwendeten Präparate, wie früher beschrieben ist, hergestellt und bei analytischen Prüfungen zeigten sie dieselbe Reinheit wie damals.

Die Reaktion zwischen Jodessigsäure und Thioglykolsäure als Quecksilberverbindung wurde gemäss den in der Einleitung angeführten Gesichtspunkten in folgender Weise untersucht. 4·6 g Thioglykolsäure wurden, mit 26·2 cm³ 1·93 norm. Natronlauge gegen Neutralrot neutralisiert, mit 5·4 g Quecksilberoxyd versetzt. Die

[1]) Loc. cit., Fussnote 2, S. 416.

dabei erhaltene Lösung wurde dann mit einer Lösung der äquivalenten Menge Jodacetat versetzt. Nach 4 Tagen bei Zimmertemperatur wurde eine Fällung von roten Kristallen, HgJ_2, abgesaugt. Die Mutterlauge, in welcher gemäss einer Jodtitrierung an einer herausgenommenen Probe noch 20% der Thioglykolsäure vorhanden waren, wurde mit Äther extrahiert, dann mit 30 cm³ 2 norm. Schwefelsäure versetzt, und nochmals mit Äther extrahiert. Aus der extrahierten Lösung schieden sich dann 1·6 g Dimethylthetin-dicarbonsäure aus. Zersetzung unter Gasentwicklung bei 157 bis 158° C. 0·2316 g Substanz verbrauchten 20·80 cm³, ber. 20·83 cm³, 0·1069 norm. Natronlauge. Der Hauptreaktion ist also 15 bis 20% der Jodessigsäure infolge Thetinbildung entzogen worden.

Wenn bei einem anderen Versuch die Thioglykolsäure nicht mehr verbraucht wurde, wurde noch Jodacetatlösung zugesetzt, bis die Thioglykolsäure praktisch verschwunden war. Nach Entfernen des Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoffs wurde sauer gemacht und durch Ätherextraktion 57% der Thioglykolsäure als Thiodiglykolsäure, Äquivalentgewicht gef. 75·8, ber. 75·1[1]) und Smp. 128·5 bis 129·5° C und dann 20% als Dimethylthetin-dicarbonsäure, Äquivalentgewicht gef. 103·9, ber. 104·1 und Zersetzung bei 154 bis 156° C wiedergefunden.

Bei einem dritten Versuch in Gegenwart von Jodkalium wurden 94% der Thioglykolsäure als Thiodiglykolsäure, Äquivalentgewicht gef. 75·6, ber. 75·1, und Smp. 129 bis 130° C., erhalten.

Bei den Destillationsversuchen mit schwefelsauren Reaktionslösungen war es nicht möglich, eine Essigsäurebildung, siehe Gleichung (3), S. 418, durch Isolierung von Silberacetat aus den Destillaten nachzuweisen und nach beendeten Reaktionen zeigten die Reaktionslösungen vor wie nach dem Passieren durch den Cadmiumreduktor denselben Jodverbrauch.

b) Kinetische Versuche.

Von mit Natronlauge neutralisierter Quecksilberbisthioglykolsäure und gleichenfalls neutralisierter Jodessigsäure wurden Lösungen von passender Zusammensetzung hergestellt, und in bestimmten Mengen bei 25·0±0·03° C gemischt. Nach t Minuten wurden Proben herausgenommen, mit Jodlösung titriert, und so die noch vorhandene Äquivalentkonzentration der Thioglykolsäure $a-x_J$, bestimmt. Die entsprechende Konzentration des Jodacetats wurde gleich $b-x_J$ gesetzt. In der Tabelle 1 sind in dieser Weise ausgeführte Versuche zusammengestellt. $k_{\text{Ä, bimol.}}$ ist gemäss

$$dx_J/dt = k_{\text{Ä, bimol.}} \cdot (a-x_J) \cdot (b-x_J)$$

berechnet.

[1]) Hier wie im folgenden beziehen sich die Ausbeuten und Analysen der erhaltenen Thiodiglykolsäure auf, durch Lösen in Essigester und Fällung mit Benzol, gereinigten Produkten.

Tabelle 1. $a = 2[Hg(SCH_2COONa)_2]$. $b = [JCH_2COONa]$.

t	$a - x_J$	$k_{Ä,\,bimol.}$	t	$a - x_J$	$k_{Ä,\,bimol.}$
	$a = b = 0{\cdot}0250$.			$a = 0{\cdot}0250$. $b = 0{\cdot}0125$.	
180	0·0221	0·029	240	0·0233	0·025
480	0·0185	0·029	840	0·0200	0·028
1200	0·0138	0·027	1920	0·0170	0·027
2640	0·0094	0·025	3330	0·0152	0·025
	Im Mittel:	0·028		Im Mittel:	0·026
	$a = 0{\cdot}0125$. $b = 0{\cdot}0250$.			$a = b = 0{\cdot}0125$.	
240	0·0107	0·027	780	0·00995	0·026
840	0·0074	0·028	1980	0·0076	0·026
1920	0·00435	0·027	3110	0·0062	0·026
3360	0·0022	0·029	11520	0·00275	0·025
	Im Mittel:	0·028		Im Mittel:	0·026

Wie ersichtlich, ist die Konstante $k_{Ä,\,bimol.}$ innerhalb der Messfehler, fast unabhängig von den Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten wie von den zeitlichen Veränderungen der Reaktionsmischungen. Das beweist, dass die durch die Geschwindigkeitskonstante ausgedrückte Reaktivität, durch das Auftreten der Reaktionsprodukte nicht wesentlich beeinflusst wird. Bei den Versuchen wurde beobachtet, dass das gemäss dem Schema 1 (S. 417) gebildete Quecksilberjodid erst gegen Ende der Reaktion ausfiel, und da eine Verbindung von der Zusammensetzung $JHgSCH_2COONa$ als Säure dargestellt werden konnte, wurde angenommen, dass während der Reaktion die Thioglykolsäure ein solches Stadium durchläuft. Es wurden daher kinetische Messungen angestellt mit Lösungen, die vom Anfang auf 1 Äquivalent Thioglykolsäure 1 Atom Quecksilber nebst Jod enthielten. Diese Zusammensetzung entspricht, bezüglich der Reaktionskomponenten, jener der Versuche der Tabelle 1, wenn 50% der Thioglykolsäure umgesetzt ist, und die bei jenen gefundene Konstante ist also auch in diesem Fall zu erwarten.

Die Reaktionslösung wurde aus einer Lösung von quecksilberbisthioglykolsaurem Natron und äquimolarer Menge Quecksilberjodid hergestellt. Da das Jodid nicht restlos in Lösung ging, wurde eine gewisse Menge Jodnatriumlösung zugesetzt. Die so erhaltene Lösung war schwach opak, was nicht berücksichtigt wurde, ebensowenig wie die Tatsache, dass während der Reaktion neben Quecksilberjodid, auch eine kleine Menge einer gelben Fällung, auftrat. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. $a = [JHgSCH_2COONa]$. $b = [JCH_2COONa]$.

t	$a - x_J$	$k_{\breve{J}, \text{bimol.}}$	t	$a - x_J$	$k_{\breve{J}, \text{bimol.}}$
$a = b = 0·0250$. $[NaJ] = 0·0075$.			$a = 0·0250$. $b = 0·0125$. $[NaJ] = 0·0075$.		
180	0·0226	0·024	240	0·0235	0·022
480	0·0198	0·022	840	0·0208	0·022
1220	0·0143	0·024	1935	0·0174	0·024
2760	0·0090	0·026	3240	0·0156	0·023
	Im Mittel:	0·024		Im Mittel:	0·023
$a = 0·0125$. $b = 0·0250$. $[NaJ] = 0·00375$.			$a = b = 0·0125$. $[NaJ] = 0·00375$.		
240	0·0108	0·025	780	0·0101	0·024
840	0·0076	0·027	1980	0·0076	0·026
1935	0·0042	0·028	3240	0·0061	0·026
3240	0·0023	0·029	7200	0·00375	0·026
	Im Mittel:	0·027		Im Mittel:	0·026
$a = b = 0·0250$. $[NaJ] = 0·0250$.			$a = b = 0·0125$. $[NaJ] = 0·0125$.		
270	0·0201	0·036	630	0·0100	0·032
630	0·0162	0·035	1390	0·0081	0·031
1800	0·0105	0·031	3420	0·0055	0·030
4380	0·0064	0·027	11560	0·00245	0·029
	Im Mittel:	0·032		Im Mittel:	0·031

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Berechnungsformel (S. 419) wie erwartet, innerhalb den Serien auch bei variierten Konzentrationen eine gute Konstante gibt. Die zwei letzten Versuche der Tabelle 2 zeigen, dass der Zusatz von Jodnatrium die Umsetzung etwas beschleunigt. Präparativ wurde gefunden, dass die Thetinbildung hier bemerkbar ist, da aber dabei Jodionen freigemacht werden, kompensieren diese durch ihre beschleunigende Wirkung den sonst zu erwartenden abnehmenden Gang der Geschwindigkeitskonstante.

K. A. Hofmann und W. O. Rabe[1]) nahmen bei der Umsetzung von Quecksilbermercaptid mit Halogenestern an, dass zuerst monomolekulares Halogenquecksilbermercaptid $(Hlg \cdot Hg \cdot S \cdot R)$ gebildet wird und H. Lecher[2]) hat gezeigt, dass gemäss der Siedepunktserhöhung von Essigester, in diesem Lösungsmittel dem Thiophenolquecksilberchlorid die einfache Formel zukommt, aber andere Versuche zeigten auch an, dass zu einem gewissen Grade ein Gleichgewicht gemäss:

$$2\, R \cdot S \cdot Hg \cdot Cl \rightleftarrows (R \cdot S)_2 Hg + HgCl_2$$

vorliegen muss.

[1]) Loc. cit., Fussnote 4, S. 417. [2]) Lecher, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 568.

Die hier angestellten Messungen können in dieser Hinsicht nichts über das Verhalten der Jodquecksilberthioglykolsäure berichten, denn die Konzentrationen der Komponenten sind nur durch die Äquivalentkonzentration der vorhandenen Thioglykolsäure auszudrücken. Dass die Berechnungsformel (S. 419) gilt, zeigt aber an, dass die Reaktivität der Metall-Schwefelbindung annähernd die gleiche ist, wenn 1 Äquivalent oder 1 Atom Quecksilber auf 1 Äquivalent Thioglykolsäure im Molekül vorhanden ist. Und für die Umsetzung der Quecksilber-Schwefelbindung mit Jodacetat ist die Geschwindigkeitskonstante gleich 0·027 (Mittelwert von der Konstante $k_{\ddot{A},\ \mathrm{bimol.}}$ der Tabellen 1 und 2). Für die Umsetzung von Thioglykolsäure als Sulfhydrylverbindung mit Jodacetat in ebenfalls neutraler Lösung ist sie 0·017[1]).

Versuche mit bromessigsaurem Natron und Quecksilberbisthioglykolat zeigten, dass die Reaktion unbequem langsam geht, und auch dass ein stark abnehmender Gang der $k_{\ddot{A},\ \mathrm{bimol.}}$ sich geltend macht. Mit chloressigsaurem Natron geht die Reaktion noch langsamer, und mit diesen beiden Säuren wurden weitere Versuche nicht angestellt.

3. Versuche mit Zinksalzen.

a) Präparatives.

Um die Reaktion präparativ zu verfolgen, wurden 9·2 g Thioglykolsäure mit 52·0 cm³ 1·93 norm. Natronlauge neutralisiert, und dann nochmals mit derselben Menge versetzt, wonach zuerst die Lösung mit 14·3 g $ZnSO_4, 7\,H_2O$ in 25 cm³ Wasser und dann mit 18·5 g Jodessigsäure, mit Lauge neutralisiert, versetzt wurde. Am nächsten Tag war die Thioglykolsäure praktisch verschwunden und in der Lösung weisse Kristalle, 11·3 g, abgeschieden. Von den Kristallen wurden 10·0 g in 80 cm³ 2 norm. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Äther extrahiert. Es wurden 4·6 g Thiodiglykolsäure, Äquivalentgewicht gef. 74·9, ber. 75·1 und Smp. 128·5 bis 130° C, erhalten. Es wurden dann nachdem die Reaktionslösung mit Schwefelsäure stark sauer gemacht worden war, mit Äther zuerst noch 3·8 g Thiodiglykolsäure, Äquivalentgewicht gef. 76·5, ber. 75·1 und Smp. 127 bis 128·5° C, die gemäss der Jodtitrierung nach Reduktion mit Cadmium noch $^1/_2$% Dithiodiglykolsäure enthielt und dann weiter 4·3 g Thiodiglykolsäure, Äquivalentgewicht gef. 75·5, ber. 75·1 und Smp. 128·5 bis 130° C, also insgesamt 89% der Thioglykolsäure als Thiodiglykolsäure wiedergefunden. Wie ein ausgeführter Destillationsversuch[2]) zeigte, ist keine Essigsäurebildung während der Reaktion zu konstatieren und da auch keine Jodessigsäure nach Beendigung der Reaktion isoliert werden konnte, folgt der Umsatz also dem Schema der Sulfidbildung. Eine Thetinbildung gemäss Formel (2), S. 418, konnte präparativ nicht konstatiert werden.

---

[1]) Loc.cit., Fussnote 1, S. 416. [2]) Vgl. S. 419.

b) Kinetische Versuche.

Mit Jodacetaten wurden die Versuche der Tabelle 3 und 4, in der Weise ausgeführt, dass zu einer Lösung von sekundärem Natriumthioglykolat die gewünschte Menge einer Zinksulfatlösung bekannter Konzentration gesetzt wurde. Diese Lösung wurde dann für die kinetischen Messungen benutzt. Die Reaktion wurde durch Eingiessen von Eiswasser in den Reaktionskolben gebremst, und dann schnell mit Jodlösung titriert. Die Versuche sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. $a = [NaSCH_2COONa] = [ZnSO_4]$. $b = [JCH_2COONa]$.

$a = b = 0·0250$.

t	$a - x_J$	$k_{Ä, \text{bimol.}}$	k^*
5	0·0213	1·39	0·67
15	0·0159	1·53	0·67
25	0·0117	1·82	0·72
40	0·0083	2·01	0·70
60	0·0053	2·48	0·70
90	0·00285	3·45	0·69
		Im Mittel:	0·069

$a = 0·0125$. $b = 0·0250$.

t	$a - x_J$	$k_{Ä, \text{bimol.}}$	k^*
5	0·00964	2·21	1·03
10	0·00734	2·41	1·04
20	0·00426	2·71	0·98
30	0·00199	3·45	0·97
35	0·00145	3·58	0·91
		Im Mittel:	0·99

$a = 0·0250$. $b = 0·0125$.

t	$a - x_J$	$k_{Ä, \text{bimol.}}$	k^*
5	0·0230	1·46	0·71
10	0·0216	1·37	0·66
20	0·0192	1·44	0·67
30	0·0175	1·49	0·67
50	0·0154	1·56	0·66
70	0·0143	1·58	0·65
		Im Mittel:	0·67

$a = b = 0·0250$. $[NaJ] = 0·0250$.

t	$a - x_J$	$k_{Ä, \text{bimol.}}$	k^*
5	0·0215	1·30	0·63
10	0·0185	1·41	0·65
15	0·0162	1·45	0·64
25	0·0121	1·71	0·68
40	0·0087	1·87	0·66
60	0·0059	2·16	0·64
95	0·0033	2·77	0·61
		Im Mittel:	0·65

Die gemäss $dx_J/dt = k_{Ä, \text{bimol.}} (a - x_J)(b - x_J)$ berechnete Konstante zeigt ein stark steigender Gang mit fortschreitender Umsetzung. Dass dies nicht den während der Reaktion entstehenden Jodionen zugeschrieben werden kann, geht aus einem Vergleich zwischen dem ersten und letzten Versuch hervor, und wenn die Lösung nur 1 Äquivalent Zink pro Äquivalent Thioglykolsäure enthält, werden die Verhältnisse noch verwickelter. Dies geht aus der Tabelle 4 hervor, die noch zwei Versuche mit Bromacetat enthält. Dieses reagiert zwar langsamer als das Jodacetat, aber im übrigen sind die Verhältnisse ganz analog. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Reaktivität der Zinkthioglykolsäure dem Brom- und Jodacetat gegenüber, durch die Geschwindigkeitskonstante ausgedrückt, von der Grössenordnung 1 bis 2 ist, während sie bei den Quecksilberthioglykolsäureverbindungen dem Jodacetat gegenüber 0·027 ist.

Tabelle 4. $a = [NaSCH_2COONa] = 2[ZnSO_4]$. $b = [HlgCH_2COONa]$.

t	$a - x_J$	$k_{\ddot{A}, \text{bimol.}}$	t	$a - x_J$	$k_{\ddot{A}, \text{bimol.}}$	t	$a - x_J$	$k_{\ddot{A}, \text{bimol.}}$	k^*
$Hlg = J$. $a = b = 0{\cdot}0250$.			$Hlg = Br$. $a = b = 0{\cdot}0250$.			$Hlg = Br$. $a = b = 0{\cdot}0250$*).			
2·5	0·0217	2·43	10	0·0190	1·26	10	0·0207	0·83	0·40
5	0·0196	2·20	25	0·0150	1·07	25	0·0155	0·98	0·43
15	0·0147	1·87	30	0·0142	1·01	60	0·0093	1·13	0·41
30	0·0106	1·81	60	0·00995	1·08	160	0·0034	1·59	0·36
40	0·0085	1·97	80	0·0078	1·10				
80	0·00415	2·52	160	0·0037	1·44				
			240	0·0022	1·72				

*) Hier $[ZnSO_4] = a$.

Empirisch wurde gefunden, dass die Differentialgleichung:

$$dx_J/dt = k^*(2a - x_J)(b - x_J)$$

ziemlich gute Konstanten bei den Versuchen der Tabelle 3, und dem letzten Versuch der Tabelle 4, gibt. Da aber die Gleichung nicht mit der stofflichen Umsetzung im Einklang zu bringen ist, scheint mir eine nähere Diskussion darüber nicht angebracht, ehe die in der Reaktionslösung tatsächlich vorkommenden komplexen Verbindungen durch Versuche anderer Art bekannt geworden sind.

Die Reaktion von Chloracetat mit Zinkthioglykolat geht zu langsam um bequem gemessen werden zu können, und sie wurde daher nicht näher untersucht.

4. Zusammenfassung.

Die Thioglykolsäure reagiert als Quecksilber- oder Zinkverbindung mit gut messbarer Geschwindigkeit, bei 25° C mit Jodacetat, und im letzten Fall auch mit Bromacetat. Wie präparative Versuche mit Jodacetat zeigten, wird dabei Thiodiglykolsäure gebildet, und die Oxydations-Reduktionsreaktion, die bei der Einwirkung von Jodessigsäure oder Jodacetat auf die Sulfhydrylgruppe der Thioglykolsäure mehr oder weniger vorkommt, konnte in diesen Fällen nicht nachgewiesen werden. Die in dieser und vorigen Mitteilungen[1]) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben die ungefähren Verhältniszahlen 1·5 : 1 : 10000, für die Umsetzung des Jodacetats mit der Quecksilbermercaptido-Bindung, der Sulfhydrylgruppe als solcher und dem Mercaptidoion der Thioglykolsäure. In Gegenwart von Zink sind diese Verhältniszahlen für Jodacetat, wie für Bromacetat 100 bis 200 : 1 : 10000. Im übrigen wurde die früher in der Reihe Jod—Brom- und Chlor—Essigsäure gefundene abnehmende Reaktivität auch unter diesen Umständen wiedergefunden.

[1]) Loc. cit., Fussnote 1, S. 416.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Mai 1934.

Die Diffusion von Wasser in einem Zeolithkristall.

Ein Beitrag zur Frage der Beweglichkeit adsorbierter Moleküle.

Von

Arne Tiselius.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Upsala.)

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 34.)

Die Änderung der optischen Eigenschaften mit Gehalt von Wasser oder anderen sorbierten Substanzen ermöglicht eine direkte Beobachtung der Eindiffusion desselben in einen entwässerten Zeolithkristall. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die mikroskopische Beobachtungen im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht. Damit wurden Messungen über die Eindiffusion von Wasser in Heulandit ausgeführt. Die Diffusionskonstante ist besonders bei niedrigen Wassergehalten stark konzentrationsabhängig, was in Zusammenhang mit der Form der Sorptionsisotherme gesetzt wird. Die Diffusionsanisotropie und die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante wurden auch untersucht. Die Aktivierungsenergie der Diffusion wurde aus der Temperaturabhängigkeit berechnet und mit der Sorptionswärme verglichen.

I. Einleitung.

1. Allgemeines.

Die bemerkenswerte Fähigkeit der Zeolithkristalle, gewisse Bestandteile gegen andere austauschen zu können ist Gegenstand vieler Untersuchungen geworden[1]). Die Mehrzahl derselben betrifft bisher die Gleichgewichte, die dabei entstehen. Verhältnismässig wenig wissen wir noch von der Beweglichkeit dieser Bestandteile im Kristallgitter, welche ja doch für alle diese Erscheinungen von fundamentaler Bedeutung sein muss.

Die Bewegung der Kationen hat man durch Leitfähigkeitsmessungen[2])[3]) und Messungen der Ionenaustauschgeschwindigkeit[2]) zu verfolgen versucht. Die Beweglichkeit der Wassermoleküle oder ihrer Substituenten scheint dagegen noch nicht gemessen zu sein. Dieses Problem verdient Interesse auch wegen der Analogie zu den Erscheinungen der Oberflächendiffusion adsorbierter Substanzen

---

[1]) Literatur z. B. bei Tiselius, A. und Brohult, S., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 248. [2]) Günther-Schulze, A., Z. physik. Chem. **89** (1914) 168. [3]) Weigel, O., Z. Kristallogr. **58** (1923) 183. Rabinowitsch, E. und Wood, W. C., Z. Elektrochem. **39** (1933) 562.

(Volmer, Langmuir). Die bisherigen röntgenographischen Ergebnisse an natürlichen, kristallisierten Zeolithen haben gezeigt, dass die „zeolithische“ Beweglichkeit durch gittermässig geordnete Kanäle oder Maschen bedingt ist. Bei gewöhnlichen Kristallen, die nicht dieselbe poröse Bauart besitzen, ist eine solche Gitterdiffusion im allgemeinen nur bei hohen Temperaturen anzunehmen, während in den meisten Fällen die beobachtete Diffusion mit einer Sekundärstruktur zusammenhängt (Kristallbaufehler). Die zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet betreffen meist sogenannte Platzwechseldiffusion, während die in der vorliegenden Arbeit studierte Erscheinung als Ausbreitungsdiffusion charakterisiert werden sollte, wenn man einer Klassifikation nach v. Hevesy folgt[1]). Die Molekeln bewegen sich in einem nur teilweise gesättigten Gitter, und die erhaltenen Diffusionskonstanten sind Selbstdiffusionskonstanten (bei verschiedenen Sättigungsgraden des Gitters).

Es erschien zweckmässig, derartige Messungen an Zeolithkristallen zunächst mit Wasser vorzunehmen, da diese Substanz besonders störungsfrei in das Gitter eingebaut werden kann (das Gitter wurde ja auch ursprünglich mit Wasser aufgebaut). Meine ersten diesbezüglichen Versuche wurden mit einer Wägungsmethode vorgenommen, etwa in derselben Weise wie die Versuche von Günther-Schulze[2]) über Kationenaustausch. Die Ergebnisse waren wenig befriedigend und erlaubten nicht die Berechnung von absoluten Konstanten. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, dass Diffusion auch in zahlreichen Rissen der nie vollkommenen Kristalle stattfindet. Nur mikroskopisch kleine Teile sind genügend rissefrei. Es wurde deshalb versucht, die optischen Veränderungen, die mit einer Änderung des Wassergehalts verknüpft sind, zur quantitativen Verfolgung der Diffusion zu benutzen. Qualitative Versuche in dieser Richtung (an Heulandit) wurden von Rinne[3]) und besonders von Gaubert[4]) ausgeführt. Diese Autoren beobachteten, dass ein teilweise entwässerter Heulanditkristall bei Wiederaufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft unter dem Polarisationsmikroskop einen schwarzen Streifen parallel zu den Kanten zeigt, der sich allmählich nach dem Inneren des Kristalles bewegt, und dessen Lage einem bestimmten Wassergehalt entspricht. Die in dieser Arbeit zur Verwendung kommende Methodik ist als eine quantitative Aus-

[1]) v. Hevesy, G., Z. Elektrochem. **39** (1933) 490. [2]) Günther-Schulze, A., Z. physik. Chem. **89** (1914) 168. [3]) Rinne, F., Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss. **72** (1920) 12. [4]) Gaubert, P., Bull. Soc. franç. Minéral. **52** (1929) 162.

arbeitung und Erweiterung der genannten Beobachtungsmethode zu betrachten.

Eine vorläufige Mitteilung der ersten Ergebnisse ist schon früher erschienen[1]).

2. Versuchsanordnung.

Der Zweck der Versuchsanordnung war, mikroskopische Beobachtungen im Vakuum bzw. bei genau bekannten, konstanten Wasserdampfdrucken zu ermöglichen. Fig. 1 zeigt schematisch die Aufstellung. Unter dem Polarisationsmikroskop *P* befindet sich die Vakuum-Mikroküvette *K*, die aus plangeschliffenen Glasplatten mit einem hitzebeständigen Silikatkitt zusammengefügt ist[2]). Diese Küvette wurde bei Temperaturen bis 200° C benutzt, ohne zu zerspringen, und ohne dass sich irgendwelche Undichtigkeiten zeigten. Eine Küvette aus Quarzglas von ähnlicher Ausführung wird jetzt angewandt und ermöglicht Arbeiten bei noch höheren Temperaturen, wie sie bei einigen anderen Zeolithen notwendig sind. Besonders wichtig ist es, dass die Platten möglichst frei von Spannungsdoppelbrechung sind. Die Küvette ist von einem kleinen Ofen umgeben, der aus einer an die Küvette genau passenden mit Chromnickeldraht umwickelten Aluminiumhülse (Wandstärke 5 mm) besteht. Wegen der Wärmeableitung durch Verbindung zu den übrigen Apparatenteilen wurde aber die Temperaturverteilung in der Küvette ziemlich ungleichförmig, wie Messungen mit einem Thermoelement zeigten. Dem konnte dadurch abgeholfen werden, dass ein kleiner Heizkörper dicht an der Ofenmündung die Küvette umgab, von dem Ofen durch Glimmer isoliert. Der Heizkörper wurde mit bedeutend grösserer Stromstärke gespeist als der Ofen, und es wurde gefunden, dass bei einem gewissen Verhältnis der Stromstärken die Temperaturverteilung

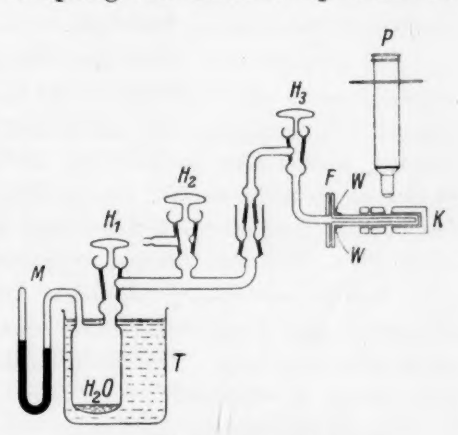


Fig. 1. Versuchsanordnung.

[1]) Tiselius, A., Nature **133** (1934) 212. [2]) Von der Firma Hellige, Freiburg i. Br. ausgeführt.

sehr gleichmässig wurde (Schwankungen von ungefähr 1° in einem Gebiet von 3×1 cm). Da das optimale Effektverhältnis in den beiden Kreisen bei verschiedenen Temperaturen ungefähr dasselbe war, konnte die ganze Vorrichtung bequem durch einen Transformator geheizt werden, dessen Sekundärspannung in einem entsprechenden Verhältnis auf die beiden Wicklungen verteilt wurde. Da die Wechselspannung des Instituts durch einen Induktionsregulator konstant gehalten wurde und ausserdem die Versuche in einem Zimmer mit konstanter Temperatur ausgeführt wurden, war es möglich, die Ofentemperatur auf 1° konstant zu halten, ohne irgendwelche automatische Reguliervorrichtung zu benutzen.

Die Küvette wird durch den Flansch F an die übrige Apparatur angeschlossen. Als Dichtung wurde hier und für die Hähne „Apiezon Grease L" verwandt. Es kann auch mit Quecksilber abgedichtet werden, wovon aber in den hier zu beschreibenden Versuchen kein Gebrauch gemacht wurde. Zur Kühlung des Flanschs, die wenigstens für höhere Temperaturen notwendig ist, dienen Flügel aus Kupferblech (W). Von den übrigen Apparatteilen führt der Hahn H_2 zu dem Hochvakuumpumpenaggregat und H_1 zu dem Behälter mit Wasser, dessen Temperatur durch den Thermostat T auf 0·01° konstant gehalten wird. Der Dampfdruck wird an dem Quecksilbermanometer M abgelesen.

Das Wasser wurde (nach Auskochen) mit Hilfe von flüssiger Luft unter stetigem Pumpen hineindestilliert, damit möglichst wenig Luft in dem Apparat zurückblieb.

Der ganze Apparat wurde federnd aufgehängt, nur die Küvette mit dem Ofen wurde unter dem Mikroskop in bestimmter Lage festgehalten.

Die Auslöschungen wurden in der gewöhnlichen Weise mit dem Polarisationsmikroskop gemessen, die Doppelbrechung mit einem Berek-Kompensator. Die Objektive trugen bei den höheren Temperaturen eine Schutzkappe. Die Längenmessungen wurden mit einem Okularschraubenmikrometer von Zeiss ausgeführt, mit hoher Vergrösserung ($20 \times$), was die Verwendung von Objektiven mit grossem Objektabstand ermöglichte.

3. Versuchsmaterial.

Als Versuchssubstanz wurde in dieser Arbeit Heulandit gewählt, hauptsächlich wegen der für die Beobachtung bequemen Anisotropieverhältnisse (siehe weiter unten). Heulandit ist ein Calcium-Alumi-

niumsilikat von der Zusammensetzung $CaAl_2Si_6O_{16}+5H_2O$, wobei aber (wie fast immer bei den Zeolithen) Schwankungen hauptsächlich in dem Wassergehalt und der Zusammensetzung des kationischen Anteils vorkommen können. Die Kristalle sind monoklin und zeigen eine sehr gute Spaltbarkeit parallel zu den Flächen 0 1 0. Fig. 2 zeigt ein Spaltblättchen mit den Bezeichnungen der Flächen.

Röntgenographische Bestimmungen der Elementarzelle und Raumgruppe sind von Wyart[1]) ausgeführt worden. Die vollständige Strukturbestimmung, wie sie schon für mehrere Zeolithe unternommen worden ist, besonders durch die Arbeiten von W. H. Taylor und seinen Mitarbeitern, ist noch nicht abgeschlossen. Nach freundlicher brieflicher Privatmitteilung von Dr. Taylor zeigen jedoch die bisherigen Bestimmungen, dass das Heulanditgitter aus Schichten von SiO_4- und AlO_4-Ionen besteht, die parallel zu den Spaltflächen (0 1 0) unendlich ausgedehnt sind, aber senkrecht dazu eine endliche Dicke haben. In den Zwischenräumen zwischen den Schichten sitzen die Kationen und die Wassermoleküle wahrscheinlich auf bestimmten Plätzen. Die Packung der Anionen in den Schichten ist zu dicht, um Wassermoleküle durchzulassen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit meinen Resultaten, wonach die Diffusionsgeschwindigkeit senkrecht zu der Spaltebene unmessbar klein ist (siehe weiter unten).

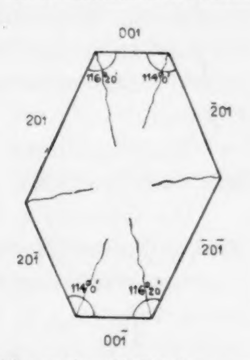


Fig. 2. Spaltblättchen von Heulandit (schematisch).

Aus den Beobachtungen von Wyart geht hervor, dass das Gitter bei mässiger Entwässerung erhalten bleibt, dass aber dabei eine leichte Kontraktion senkrecht zur Spaltebene stattfindet $\left(\frac{\Delta d_{010}}{d_{010}} < 0{\cdot}015\right)$. In Zusammenhang mit den irreversiblen Strukturänderungen bei starker Entwässerung findet eine grössere Kontraktion in dieser Richtung statt. Die optischen Verhältnisse von Heulandit sind der Gegenstand einer sehr grossen Zahl von Arbeiten gewesen. Die dabei gefundenen, oft sehr komplizierten Erscheinungen hängen wohl teilweise mit der Variabilität der Zusammensetzung bezüglich Wasser und Kationen zusammen. Die Kristalle sind fast niemals vollkommen

[1]) Wyart, J., C. R. Acad. Sci. Paris **190** (1931) 1564; **191** (1931) 1343. Bull. Soc. franc. Minéral. **56** (1933) 81.

optisch homogen. Man beobachtet unter dem Polarisationsmikroskop eine Aufteilung in Sektoren, wie es in Fig. 2 angedeutet ist, wobei die verschiedenen Felder bezüglich Auslöschungsrichtung und Doppelbrechung etwas voneinander abweichen. Auch findet man oft innerhalb dieser Sektoren Streifungen, die parallel der Begrenzungsflächen verlaufen. Nach GAUBERT, der diese Verhältnisse an Heulanditen von besonders vielen verschiedenen Vorkommen untersucht hat, hängen diese Anomalien wahrscheinlich mit kleinen Veränderungen der Zusammensetzung der Mutterlauge während der Bildung der Kristalle zusammen. Man muss in Zusammenhang damit bedenken, dass wegen der kleinen Doppelbrechung von Heulandit auch kleine Änderungen in der Zusammensetzung relativ grosse optische Effekte hervorrufen können.

Lauediagramme von den verschiedenen Sektoren weichen jedenfalls nicht merklich voneinander ab, wie ich feststellen konnte.

Die Versuche in dieser Arbeit wurden, wenn nichts anderes gesagt wird, mit einem Heulandit von den Färöerinseln (vom Verfasser selbst eingesammelt) ausgeführt. Die Kristalle waren wasserhell und ungewöhnlich frei von Rissen. Die Spaltblättchen zeigten die erwähnte optische Sektorteilung, aber keine merkbare Streifung. Um möglichst vollkommene Versuchsobjekte auszulesen, mussten jedoch mehrere 100 Blättchen unter dem Mikroskop geprüft werden.

Die Analyse dieses Materials lieferte folgende Ergebnisse:

Tabelle 1. Analyse von Heulandit (Dalur, Sandö, Färöerne).

	%
SiO_2	59·16
Al_2O_3	16·17
CaO	6·38
SrO	0·26
Na_2O	1·67
K_2O	1·10
H_2O	15·92
Summe	100·66

Wassergehalt berechnet in Prozent vom wasserfreien Material also 18·93%.

Einige orientierende Bestimmungen wurden auch mit Material anderer Herkünfte angestellt, das mir durch die Liebenswürdigkeit der Professoren G. AMINOFF, Reichsmuseum, Stockholm und H. BACKLUND, Mineralogisches Institut, Upsala, zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Material wurde nicht analysiert.

Für die Durchführung der Versuche war es notwendig, den Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Temperatur bei verschiedenen Drucken (die Sorptionsisobaren) und auch zwischen Wassergehalt und optischen Eigenschaften zu kennen. Gerade für Heulandit sind viele Untersuchungen hierüber veröffentlicht[1]), wovon aber keine für die Zwecke dieser Untersuchung genügen, da die Entwässerungsversuche in freier Luft (oder noch schlechter in Paraffinöl) ausgeführt wurden unter nicht genügend genau definierten Wasserdampfdrucken. Die gleichzeitige Änderung der optischen Eigenschaften und des Wassergehalts durch Erwärmung auf verschiedene Temperaturen wurde besonders eingehend von O. WEIGEL[2]) studiert; seine Ergebnisse geben aber nicht den für diese Arbeit gewünschten Zusammenhang zwischen den genannten Grössen bei konstanter Temperatur, die ziemlich verschieden wird, da besonders die Doppelbrechung (bei konstantem Wassergehalt) sich stark mit der Temperatur ändert (siehe weiter unten).

Auch muss man damit rechnen, dass Heulandite von verschiedenen Vorkommen sich etwas verschiedenartig verhalten können.

4. Bestimmung der Sorption von Wasser in Heulandit bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Bestimmung der Isobaren wurde dieselbe Anordnung benutzt, die in einer Arbeit von S. BROHULT und Verfasser[3]) schon beschrieben ist. Die Ausführung der Versuche gestaltete sich auch ganz ähnlich, weshalb ich bezüglich aller Einzelheiten auf die genannte Arbeit hinweise. Die Bestimmungen wurden vorläufig nur bei zwei Drucken gemacht, was für den Zweck dieser Arbeit ausreichte. Eine ausführlichere Untersuchung der Sorption über ein grösseres Druckintervall wird von S. BROHULT in diesem Institut ausgeführt.

Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 2 sowie aus Fig. 3 hervor. Die meisten Bestimmungen wurden bei steigender Temperatur gemacht (Desorption), mehrere wurden bei fallender Temperatur wiederholt zur Kontrolle der Reversibilität (Sorption).

Wie schon gesagt, muss man damit rechnen, dass der Wassergehalt des Ausgangsmaterials je nach der Feuchtigkeit und Tempe-

[1]) Literaturübersicht bis 1921 siehe DOELTER, C., Handbuch der Mineralchemie, Bd. II:3, S. 171. Spätere Arbeiten: SLAWSON, Amer. Mineral. **10** (1925) 166. GAUBERT, P., Bull. Soc. franc. Minéral. **52** (1929) 121. WYART, J., loc. cit. (1933).
[2]) WEIGEL, O., Sitzgsber. Ges. Naturwiss. Marburg **1919**, 48. [3]) TISELIUS, A. und BROHULT, S., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 248.

Tabelle 2.

Isobaren für die Sorption von Wasser an Heulandit.

$p = 12{\cdot}84$ mm		$p = 4{\cdot}57$ mm	
Temp. °C	Wassergehalt in % d. wasserfreien Min.	Temp. °C	Wassergehalt in % d. wasserfreien Min.
18·0	19·67	17·4	19·00
50·3	18·41	33·5	18·40
56·1	18·13	51·1	17·47
83·3	16·65	67·8	16·49
98·7	15·61	80·5	15·55
113·0	14·62	99·3	14·18
132·8	13·14	113·7	12·97
149·9	11·88	130·6	11·88
114·3	14·62	150·8	10·45
99·9	15·61	151·1	10·45
83·8	16·60	50·3	17·47
67·9	17·47	17·4	19·01
52·6	18·24		
33·5	19·12		
17·4	19·72		

ratur beim Einwägen etwas verschieden ist. Deshalb sind hier und im folgenden alle Wassergehalte in Prozent von dem ausgeglühten Material (also wasserfrei) ausgedrückt. Es wurde gleichzeitig mit der Einwägung einer Probe für die Sorptionsbestimmung einer Wasserbestimmung durch Glühen einer Probe von demselben Material ausgeführt, die 18·93 % ergab (vgl. die Analyse Tabelle 1). Im Vakuum, nach Gleichgewichtseinstellung bei 20·0° und einem Wasserdampfdruck von 12·84 mm enthält der Heulandit etwas mehr Wasser. Um diese Menge (die als Anfangswert in der Tabelle unten eingesetzt wird) möglichst genau zu bestimmen, wurde eine grössere Menge (etwa 5 g Trockengewicht) Heulandit in ein evakuierbares Gefäss eingefüllt, das mit Schliff und Hahn statt Mikroküvette und Hahn H_1 des Apparates Fig. 1 in Verbindung mit der übrigen Anordnung gesetzt wurde, und (nach Schliessen der Hähne) zur Wägung gelangen konnte, ohne dass Luft eingelassen wurde. Der Wassergehalt stieg nach Evakuierung und

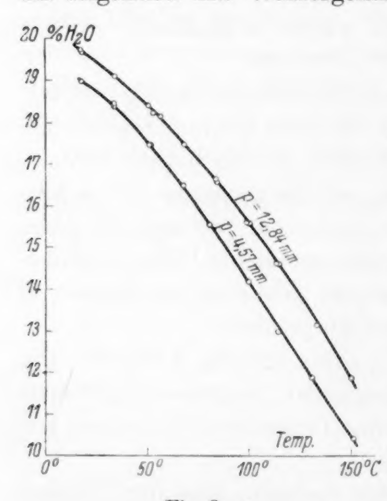


Fig. 3.
Sorptionsisobaren von Heulandit.

darauf folgender Sättigung bis 19·67 % und hielt sich dann konstant. Diese Vermehrung hängt vielleicht teilweise mit dem Entfernen von sorbierter Luft und deren Ersatz durch Wasser zusammen. Mehrmaliges Erhitzen auf 150° unter gleichzeitiger Evakuierung und darauf folgender Wiederaufnahme von Wasser bei 20·0° und 12·84 mm änderte das Ergebnis nicht.

Im Gegensatz zu dem Verhalten von Chabasit (siehe BROHULT und Verfasser) zeigt Heulandit bei starker Entwässerung eine Umwandlung, die die Wiederaufnahme des Wassers beeinträchtigt[1]). Diese Umwandlung ist auch optisch und röntgenographisch bemerkbar. Kristalle, die unter stetigem Pumpen mit der Hochvakuumpumpe während 10 Stunden einer Temperatur von 180° ausgesetzt waren, wurden undurchsichtig und gaben sehr verwischte Lauediagramme. Wenn die Temperatur nicht über ungefähr 160° gesteigert und die Entwässerung nur bis zu einem Gehalt von etwa 5 bis 6 % getrieben wird, ist die Sorption jedoch vollkommen reversibel. Wenn solche Kristalle einige Zeit aufbewahrt werden (selbstverständlich im Vakuum) zeigen sie indessen nach einiger Zeit eine besonders von den Rissen ausgehende Umwandlung oder Zerstörung. Es handelt sich wohl um einen Zusammensturz des bei der starken Entwässerung nicht ganz stabilen Gitters. Bei Wassergehalten von 8 bis 9 % aufwärts wurden derartige Effekte nicht beobachtet, die Reversibilität der Sorption und der optischen Eigenschaften war vollkommen. Bezüglich der letzteren mag erwähnt werden, dass einer von den benutzten Kristallen im Laufe der Versuche mehr als 30 mal entwässert und wiedergewässert wurde, ohne dass Doppelbrechung und Auslöschung im Anfangszustande sich messbar änderten.

5. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung und des Auslöschungwinkels vom Wassergehalt.

Die in der Küvette eingeschlossenen Kristalle wurden mittels der Anordnung Fig. 1 unter definierten Wasserdampfdrucken bei verschiedenen, genau bestimmten Temperaturen so lange gehalten, bis die optischen Eigenschaften konstant blieben, was im allgemeinen schon nach 2 bis 3 Stunden der Fall war. Nach Schliessen des Hahnes H_1 wurde der Ofen auf die Beobachtungstemperatur abgekühlt. Damit die Kristalle dabei nicht eine merkliche Menge von dem in der

[1]) WYART, J., Bull. Soc. franc. Minéral. **56** (1933) 81. SLAWSON, Amer. Mineral. **10** (1925) 166. SCHEUMANN, K. H., Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss. **73** (1921) 3.

Küvette und in dem Apparat rechts vom Hahn H_1 eingeschlossenen Wasserdampf, dessen Volum ungefähr 25 cm³ betrug, aufnahmen, wurden in diesen Versuchen zusammen mit den optischen Proben

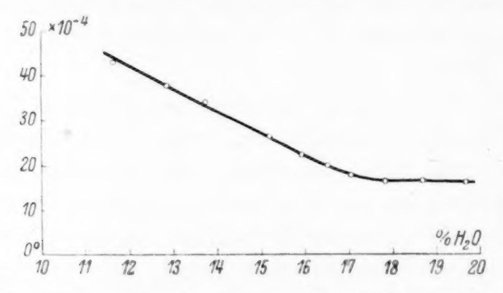


Fig. 4. Doppelbrechung ($n_\beta - n_\alpha$) und Wassergehalt.

auch einige Gramm gepulverter Heulandit in der Küvette eingeschlossen. Die Aufnahme konnte dann im Maximum 0·02 % betragen.

Fig. 4 und 5 zeigen die so gewonnenen Ergebnisse bei 20·0°. Diese Messungen wurden an dem Sektor, der gegen aussen von der Fläche 2 0 1 (oder 2 0 $\bar{1}$) begrenzt wird, ausgeführt. Die Messungen

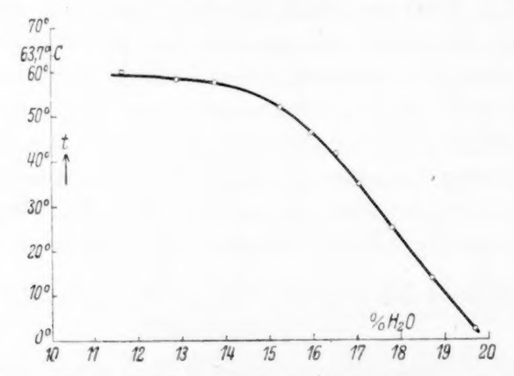


Fig. 5. Auslöschungswinkel und Wassergehalt (Auslöschungswinkel = spitzer Winkel zwischen 2 0 1 und der Schwingungsrichtung β).

an verschiedenen Kristallen zeigen Schwankungen bis 5° in der Auslöschung und $1 \cdot 10^{-4}$ in der Doppelbrechung, wenigstens bei den höchsten Wassergehalten. Die Werte bei stärkerer Entwässerung stimmten viel besser überein. Bei Wiederaufnahme von Wasser kehrten die Schwankungen zurück, es handelte sich also nicht um einen besseren Ausgleich etwaiger Inhomogenitäten in der Zusammen-

setzung durch die Erwärmung. Die Sektoren 0 0 1 gaben innerhalb dieser Schwankungen dieselben Resultate, während die Sektoren $\bar{2}$ 0 1 bzw. 2 0 $\bar{1}$ immer grössere Abweichungen zeigten. Diese Anomalien, die auch von anderen Autoren beobachtet sind, müssen wohl teilweise als stabile (nicht durch Diffusion ausgleichbare) Inhomogenitäten in der Zusammensetzung erklärt werden, teils durch Spannungen wegen Kontraktion und Dilatation des Gitters. Sie machen die optische Methode zur genauen Messung der Diffusion ziemlich ungeeignet bei den höchsten Wassergehalten, und verursachen auch sonst, dass die Messgenauigkeit nicht so gross sein kann, wie es bei einem völlig homogenen Material mit dieser Methode möglich wäre. Die ausgeprägten Änderungen der optischen Eigenschaften mit dem Wassergehalt sind wohl ein Ausdruck für die regelmässige Anordnung des sorbierten Materials im Gitter. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es interessant zu bemerken, dass die Auslöschung sich mit abnehmendem Wassergehalt asymptotisch der Kante 0 1 0/0 0 1 annähert (wie schon Rinne bemerkt hat), einer höheren optischen Symmetrie entsprechend. Es wäre von grossem Interesse, diese optischen Änderungen auch in den anderen Richtungen des Kristalls quantitativ zu verfolgen. [Qualitative Beobachtungen wurden von Rinne[1]) ausgeführt.] Für den Zweck der vorliegenden Arbeit war aber die Hauptsache, die Veränderungen in der Richtung senkrecht zu der Spaltebene zu verfolgen. Die vollständige Beschreibung dieser Effekte würde durch Messung der drei Hauptbrechungsindices bei verschiedenen Wassergehalten erfolgen. Man darf vielleicht erwarten, dass es dadurch möglich wäre, die Erscheinungen als eine Art Überlagerung der optischen Konstanten des sorbierten Materials über diejenigen des leeren Gitters zu deuten.

In Zusammenhang mit den Diffusionsversuchen bei höheren Temperaturen wurde es notwendig, einige Versuche auch über die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten zu machen. Die Doppelbrechung zeigte sich stark temperaturabhängig und zwar linear mit einem Temperaturkoeffizienten von $-0{\cdot}07 \cdot 10^{-4}$ pro Grad. Der Auslöschungswinkel änderte sich nur wenig.

II. Die Diffusionsmessungen.

1. Allgemeines.

Für die Diffusionsmessungen kamen nur ausgewählte optisch möglichst homogene und rissenfreie Spaltblättchen zur Verwendung.

---

1) Rinne, F., Fortschr. Mineral. **3** (1913) 159.

Die Eindiffusion erfolgte immer durch natürliche ungeschliffene Oberflächen. Bevor ein Kristall zur Verwendung kam, wurde er erstens mit reinem destillierten Benzol gewaschen und dann mehrmals im Hochvakuum bis 150° erhitzt und wieder bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt. Durch dieses „Auswaschen“ sollten eventuelle Spuren von Luft und anderen sorbierten Gasen entfernt werden.

Die Kristalle wurden bei verschiedenen Temperaturen (innerhalb der Reversibilitätsgrenze, siehe oben S. 433) gegen Wasserdampf von entweder 12·84 mm oder 4·57 mm Druck entwässert. Aus den Isobaren Fig. 3 erhielt man dann den jeweiligen Wassergehalt. Nach Schliessen des Hahnes H_1 und Abkühlung auf die Versuchstemperatur wurden Doppelbrechung und Auslöschung zur Kontrolle gemessen. Nach Einstellung des Wasserdampfdruckes in dem linken Teil des Apparates auf den gewünschten konstanten Wert wurde der Hahn H_1 wieder geöffnet und dadurch der Wasserdampf eingelassen. Die Eindiffusion nahm jetzt ihren Anfang und konnte durch Messung der Änderungen der Doppelbrechung und der Auslöschung verfolgt werden.

Für die Eindiffusion einer Substanz in ein Medium von unendlicher Ausdehnung durch eine Fläche gelten folgende Gleichungen:

$$\frac{c_p - c_x}{c_p - c_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\beta^2} d\beta \tag{1}$$

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \tag{2}$$

die aus der Diffusionsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ folgen[1]). Hierbei ist x der Abstand von der Fläche, t die Zeit, D die Diffusionskonstante, c_x die Konzentration der diffundierenden Substanz in x, c_p deren konstant anzunehmender Wert für $x = 0$, c_0 der für alle x gleiche Ausgangswert der Konzentration. Es wird also vorausgesetzt: $c = c_p$ für $x = 0$ und beliebige t, $c = c_0$ für $x > 0$ und $t = 0$, $c = c_0$ für $x = \infty$ und beliebige t.

Es ist im Prinzip möglich die Messungen nach drei verschiedenen Methoden auszuführen:

1. Man misst x als Funktion von t für ein konstantes, bekanntes c.
2. Man misst c als Funktion von t für ein konstantes, bekanntes x.
3. Man misst c als Funktion von x für ein konstantes, bekanntes t.

Es wurden alle drei Verfahren benutzt.

[1]) Siehe z. B. Frank-v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mathematik und Physik. Bd. II. Braunschweig 1927. S. 177 ff.

Es war immer möglich, die Voraussetzungen der Gültigkeit der obigen einfachen Gleichungen zu kontrollieren. Die Versuche wurden abgebrochen bevor die Konzentration in den inneren Teilen sich merkbar geändert hatte, was direkt an der Doppelbrechung oder der Auslöschung erkannt wurde. Durch Extrapolation der Beobachtungen von c als Funktion von x für eine bestimmte Zeit und $x=0$ konnte man in ähnlicher Weise feststellen, inwieweit die „Oberflächenkonzentration" wirklich dauernd konstant und gleich c_p war. Dies war für niedrige Drucke gar nicht der Fall; deswegen konnten Messungen nur bei Drucken über 1 mm vorgenommen werden. Wahrscheinlich genügt die Strömungsgeschwindigkeit durch die ziemlich lange Rohrleitung nicht, um bei den kleineren Drucken hinreichende Mengen Wasserdampf zu liefern. Auch wurde mehrmals gefunden, dass Spuren von Fett u. dgl. (die sich durch Benzol entfernen liessen) eine Abweichung der Konzentration nahe an der Oberfläche von dem Sättigungswert herbeiführte. Anderseits scheint es in diesem Zusammenhang wichtig hervorzuheben, dass, wenn man festgestellt hat, dass die Konzentration für $x=0$ dauernd den Sättigungswert c_p besitzt, die ganze Erscheinung nur auf Diffusion in dem Kristall beruhen kann und die Erscheinungen in der Gasphase und an der Oberfläche ohne Einfluss sind.

Die Extrapolation wird wegen der Krümmung der Kurve nicht besonders genau, zeigt aber, dass bei genügenden Vorsichtsmassnahmen die Oberflächenkonzentration jedenfalls nicht weniger als 90% von dem Sättigungswert bei dem fraglichen Druck beträgt. Ein Beispiel einer solchen Extrapolation sieht man in Fig. 10 unten.

2. Die Diffusion senkrecht zu der Spaltebene (010).

Schon qualitative Beobachtungen führten zu dem Ergebnis, dass die Diffusion senkrecht zu der Spaltebene sehr klein sein muss. Zur genauen Prüfung wurden Beobachtungen der Doppelbrechung an einem grossen, besonders rissfreiem Spaltblättchen ausgeführt. Die Beobachtungen wurden in einem Gebiet ungefähr in der Mitte des Kristalls gemacht, damit sie möglichst lange Zeit fortgehen konnten, ohne Störungen durch die sehr viel schnellere Diffusion von den Seitenflächen zu erleiden. In einem solchen Versuch mit einem Kristall von 0·23 mm Dicke bei 20·0° war $c_0 = 11{\cdot}80\%$, $c_p = 19{\cdot}67\%$. Die Doppelbrechung im Zentrum am Anfang entsprach einem Gangunterschied von $\Gamma = 966$ mμ. Die Beobachtungen konnten 42 Minuten fortlaufen,

bevor die Diffusionsfront von den nächstliegenden Seitenflächen den Observationspunkt erreichte. In dieser Zeit änderte sich der gemessene Gangunterschied Γ nicht messbar. Hieraus kann man eine Schätzung von einem Höchstwert der Diffusionskonstante senkrecht zur Spaltebene machen. Da die Diffusion hier in der Beobachtungsrichtung verläuft, kann man die obige Gleichung nicht direkt verwenden, sondern muss auf deren integrierte Form zurückgreifen. Nach (13) gilt für die in der Zeit t pro Quadratzentimeter eindiffundierte Gesamtmenge Δm Gramm, wenn dieselben Voraussetzungen wie in den obigen Gleichungen (1, 2) gültig bleiben:

$$\Delta m = 2\,(c_p - c_0)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \tag{3}$$

also, da Diffusion von beiden Seiten stattfindet

$$\Delta m = 4\,(c_p - c_0)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \tag{4}$$

Nehmen wir an, dass eine Schicht von der Dicke dx im Abstande x von der oberen Spaltfläche durch die Eindiffusion von dieser Fläche eine Konzentrationsvermehrung um dc und eine entsprechende Verminderung in dem Beitrag zum gesamten optischen Gangunterschied um $d\Gamma$ erleidet, so ist die gesamte Änderung von Γ in der Platte

$$\Delta\Gamma = \int_0^d d\Gamma\, dx \tag{5}$$

über die ganze Dicke d der Platte integriert. Für kleine dc herrscht aber Proportionalität zwischen $d\Gamma$ und dc (siehe Fig. 4):

$$d\Gamma = \gamma\, dc$$

woraus

$$d\Gamma = \gamma \int_0^d dc\, dx = \gamma\, \Delta m \tag{6}$$

wo Δm wie oben die pro Quadratzentimeter (von beiden Seiten) eindiffundierte Menge in Gramm ist. Die Gleichung zeigt, dass unter diesen Bedingungen die Änderung im Gangunterschied $\Delta\Gamma$, die durch Eindiffusion einer Menge Δm stattfindet, unabhängig von der Verteilung dieser Menge in der Platte ist.

Eine Vermehrung im Wassergehalt von 11·5% auf 12·5% ändert die Doppelbrechung um $4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ (Fig. 4). Dies entspricht bei dem obengenannten Kristall von $d = 0{\cdot}23$ mm einem Δm von $4{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$ g pro Quadratzentimeter (die Dichte von Heulandit ist ungefähr 2·2) und einem $\Delta\Gamma$ von 96·6 mμ. Da eine Änderung im Gangunterschied

von 10 mμ gut gemessen werden könnte, war Δm nicht höher als 0·44 · 10^{-4} g pro Quadratzentimeter in 42 Minuten, also

$$0{\cdot}44 \cdot 10^{-4} > 4\,(c_p - c_0)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

(c_p und c_0 müssen hier in Gramm pro Kubikzentimeter ausgedrückt werden). Hieraus ergibt sich

$$D_{010} < 7 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-1} \text{ bei } 20^\circ,$$

wo der Index die Richtung senkrecht auf die Fläche (0 1 0) andeutet.

Der Versuch zeigt auch direkt, dass die Eindiffusion in dieser Richtung die Beobachtungen der optischen Veränderungen durch Diffusion von den Seitenflächen her nicht stören kann.

3. Die Diffusion in der Spaltebene (010).

Es wurden Messungen der Diffusion durch Flächen (2 0 1), (0 0 1) und ($2\,0\,\bar{1}$) ausgeführt, die alle senkrecht auf der Spaltebene stehen (Fig. 2). Die meisten Versuche sind an (2 0 1) gemacht, da die entsprechenden Sektoren gewöhnlich homogener als die anderen waren.

a) Versuche an der Fläche (2 0 1).

Fig. 6 zeigt mikrophotographische Aufnahmen der Erscheinung, wie sie bei monokromatischer Belichtung zwischen gekreuzten Nicols beobachtet wird. Als Lichtquelle wurde eine Natriumlampe (Osram)

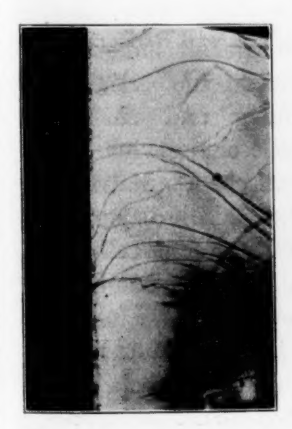




Fig. 6. Mikrophotographien der Diffusion (schwache Entwässerung). Zwischen gekreuzten Nicols in Natriumlicht aufgenommen.

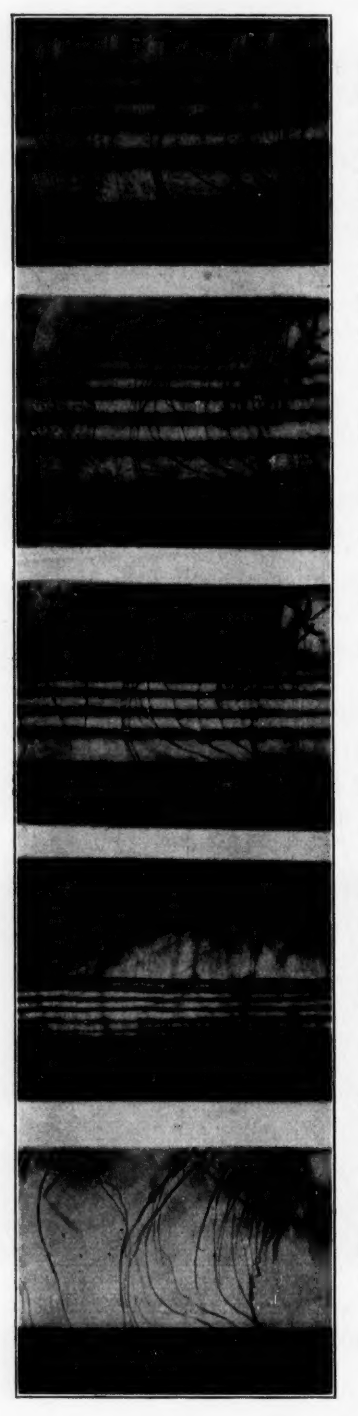


Fig. 7. Mikrophotographien der Diffusion (starke Entwässerung). Zwischen gekreuzten Nicols in Natriumlicht aufgenommen. Derselbe Kristall wie in Fig. 6.

benutzt. Fig. 7 zeigt dieselbe Erscheinung beim selben Kristall, aber bei starker Entwässerung. Beide beziehen sich auf (2 0 1). In weissem Licht sieht man ähnliche aber farbige Banden. In beiden Fällen ist die Lage der Banden unabhängig von der Stellung der gekreuzten Nicols relativ zum Kristall. Eine Aus nahme macht nur das erste Band (von der Kante aus gerechnet), das beim Bewegen der Nicols verschiedene Lagen zwischen der Kante und dem zweiten Band einnimmt. Dies Band erscheint auch im weissen Lichte schwarz und nicht gefärbt, wie die übrigen.

Die Erscheinungen werden ohne weiteres durch die Ergebnisse, Fig. 4 bis 5, erklärt. Bei der Eindiffusion werden die geometrischen Orte gleicher Wassergehalte durch gerade Linien parallel zu der Kante dargestellt. Jedem Wassergehalt entspricht nach dem obigen eine bestimmte Doppelbrechung und ein bestimmter Auslöschungswinkel. In monochromatischem Natriumlicht werden also diejenigen Linien durch Interferenz schwarz hervortreten, für welche der Gangunterschied ein Multipel von 589 mμ ist; in weissem Licht zeigen sie die entsprechenden Interferenzfarben. Für die höchsten Wassergehalte, die also der Kante am nächsten liegen, ändert

sich auch die Auslöschung: das schwarze Band zeigt dann die Lage desjenigen Wassergehalts an, das der jeweiligen Auslöschungslage der Nicols entspricht. Eine exakte Formulierung gibt die bekannte Formel für die Lichtintensität I eines monochromatischen Lichtbündels der Wellenlänge λ und der ursprünglichen Intensität I_0 nach Durchsetzung einer Platte mit Doppelbrechung $n''-n'$ und der Dicke d zwischen gekreuzten Nicols, deren Schwingungsrichtungen einen Winkel von ϑ mit derjenigen der Platte bilden:

$$I = I_0 \sin^2 2\vartheta \sin^2 \left\{\pi \frac{d}{\lambda} (n'' - n')\right\}. \tag{7}$$

Es liegt sehr nahe, zunächst eine Prüfung der Gültigkeit der Diffusionsgleichung durch messende Verfolgung der Wanderung dieser Streifen vorzunehmen (Methode 1 oben S. 436). Jedem Wert c_x entspricht ein konstanter β-Wert, woraus folgt, dass die Verschiebung x des entsprechenden Bandes proportional $\sqrt{t}$ erfolgen muss. Fig. 8 gibt ein Beispiel inwieweit diese Forderung erfüllt war. (Messungen an der Kante (201), $c_0 = 13{\cdot}45\,\%$, $c_p = 19{\cdot}67\,\%$, Versuchstemperatur 20° C). Hier sind die x^2-Werte in (Skalenteilen)^2 gegen die Zeit in Sekunden aufgetragen. Jeder Skalenteil entspricht $2{\cdot}809 \cdot 10^{-3}$ mm. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist befriedigend. So war es bei allen untersuchten Kristallen, auch bei Verfolgung der Diffusion von den anderen Kanten her. Die x^2-Werte der ersten Minuten fallen oft etwas niedrig aus, was wohl durch die grösseren optischen Anomalien nahe an der Kante erklärt werden kann.

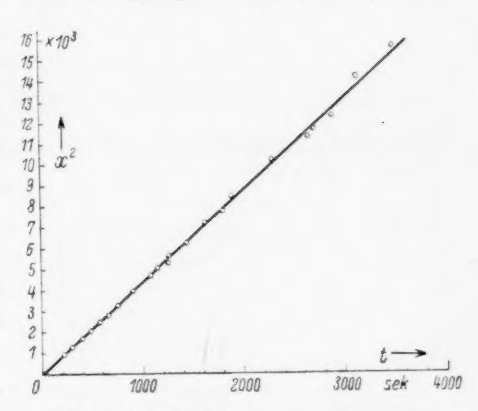


Fig. 8. Beobachtung nach Methode I. $c_p = 19{\cdot}67\,\%$, $c_0 = 13{\cdot}45\,\%$, $c_x = 13{\cdot}87\,\%$.

Aus dem Winkelkoeffizienten der Geraden in Fig. 8 erhält man einen Mittelwert von x^2/t, der einer bestimmten Konzentration $c_x = 13{\cdot}87\,\%$ entspricht. Die Diffusionskonstante wird nach den Gleichungen (1, 2) S. 436 berechnet (wobei das Wahrscheinlichkeitsintegral nach der Tafel II in Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung I, S. 388 evaluiert wurde). In diesem Fall bekommt man $D = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

cm^2 sec^{-1}. Indessen geben verschiedene Konzentrationen nicht übereinstimmende D-Werte. Besonders deutlich geht das aus Messungen nach Methode 2 und 3 (S. 436—437) hervor. Fig. 9 und 10 zeigen graphisch die Beobachtungsresultate in zwei Versuchen. Tabelle 3 und 4 geben die daraus nach den Gleichungen (1, 2) berechneten Diffusionskonstanten.

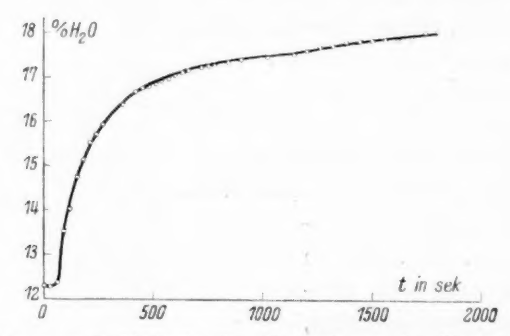


Fig. 9. Beobachtung nach Methode II. Abstand von der Kante 9·832 · 10^{-3} cm.

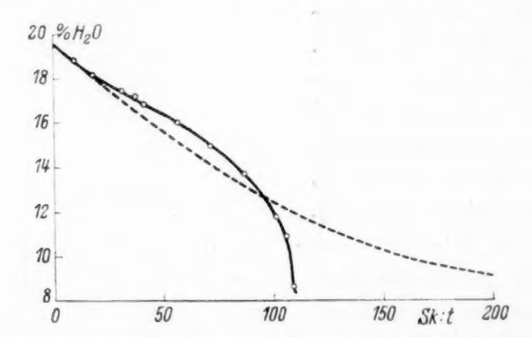


Fig. 10. Beobachtung nach Methode III. Die gestrichelte Kurve zeigt die berechnete Konzentrationsverteilung, wenn die Diffusionskonstante konzentrationsunabhängig und gleich 3·9 · 10^{-7} wäre (t = 1200 sec, 1 Skalenteil = 2·809 · 10^{-3} mm).

In dem letzten Versuch, wo $c_p - c_0$ besonders gross war, ist der Gang der Konstanten sehr ausgeprägt. Es ist ja sehr auffallend, dass die Theorie in einer Hinsicht befriedigt erscheint (Fig. 8), in einer anderen aber nicht. Wir kommen bald darauf zurück, wollen aber erst zeigen wie ausserordentlich ausgeprägt die Erscheinung bei kleinen Wassergehalten hervortritt. Besonders deutlich tritt die Abweichung von der Theorie zum Tage, wenn man die nach Fig. 10 beobachtete Konzentrationsverteilung mit der für eine Diffusionskonstante von

Tabelle 3.

D berechnet aus einem Versuch nach Methode 2 (Fig. 9).
$c_p = 19{\cdot}67\,\%$. $c_0 = 12{\cdot}30\,\%$. $x = 9{\cdot}832 \cdot 10^{-3}$ cm. Temp. $= 20{\cdot}0°$.

c_x %	t Sekunden	$\frac{c_p - c_x}{c_p - c_0}$	β	$D \cdot 10^7$ cm² sec⁻¹
13·0	81	0·905	1·181	2·4
13·5	93	0·837	0·986	3·0
14·0	112	0·770	0·849	3·4
14·5	140	0·701	0·734	3·6
15·0	169	0·634	0·639	3·9
15·5	212	0·566	0·553	4·2
16·0	283	0·498	0·475	4·2
16·5	377	0·430	0·402	4·4
17·0	557	0·363	0·334	4·4
17·5	1060	0·294	0·267	3·6
18·0	1755	0·227	0·204	3·7

Tabelle 4.

D berechnet aus einem Versuch nach Methode 3 (Fig. 10).
$c_p = 19{\cdot}67\,\%$. $c_0 = 8{\cdot}3\,\%$. $t = 1200$ sec. Temp. $= 20{\cdot}0°$.

c_x %	x Skalenteilen	$\frac{c_p - c_x}{c_p - c_0}$	β	$D \cdot 10^7$ cm² sec⁻¹
9·0	108	0·938	1·319	1·1
10·0	107	0·850	1·018	1·8
11·0	105	0·762	0·834	2·6
12·0	99·7	0·675	0·696	3·4
13·0	93·0	0·587	0·579	4·2
14·0	83·0	0·499	0·476	5·0
15·0	70·8	0·411	0·382	5·6
16·0	56·5	0·323	0·295	6·0
17·0	38·0	0·235	0·211	5·3
18·0	21·0	0·147	0·131	4·2
19·0	7·2	0·058	0·051	3·3

$D = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$ (Mittel der Werte in Tabelle 4) berechnet vergleicht (gestrichelte Kurve). Die Werte von dc/dx sollten für grosse x nach Null konvergieren; statt dessen nehmen sie sehr grosse Werte an. Bei Versuchen mit stark entwässerten Kristallen zeigt sich dies in sehr auffallender Weise bei Beobachtungen mit dem gewöhnlichen Mikroskop (wie die Mikrophotographien Fig. 11 lehrt). Den Konzentrationsgradienten bei der Diffusion entsprechen ja auch Gradienten im Brechungsindex. Diese geben Anlass zur Bildung von einer Schlierenlinie, parallel der Kante verlaufend, die die Lage des Gradientenmaximums markiert und die sich, genau wie die Interferenzstreifen, proportional $\sqrt{t}$ verschiebt. Beim Einschalten der Nicols sieht man, dass vor dieser Linie die Konzentration c_0 unverändert ist, wie es

Fig. 10 entspricht. Bei gewöhnlicher Diffusion sollte das Gradientenmaximum mit der Kante zusammenfallen (gestrichelte Kurve) und eine Schlierenlinie könnte nicht beobachtet werden.

Diese Erscheinungen hängen also mit dem starken Abfall der Diffusionskonstante mit der Konzentration zusammen. Die Wassermoleküle, die am weitesten von der Kante entfernt sind, werden in ihrer Bewegung stärker zurückgehalten als die nachfolgenden, was zu einer Anhäufung des diffundierenden Materials gegen eine mehr oder weniger scharfen Diffusionsfront Anlass gibt. In derselben Weise erklärt sich, dass in den Versuchen mit grossem Unterschied zwischen c_p und c_0 die mittleren und hohen c_x-Werte sehr hohe Konstanten

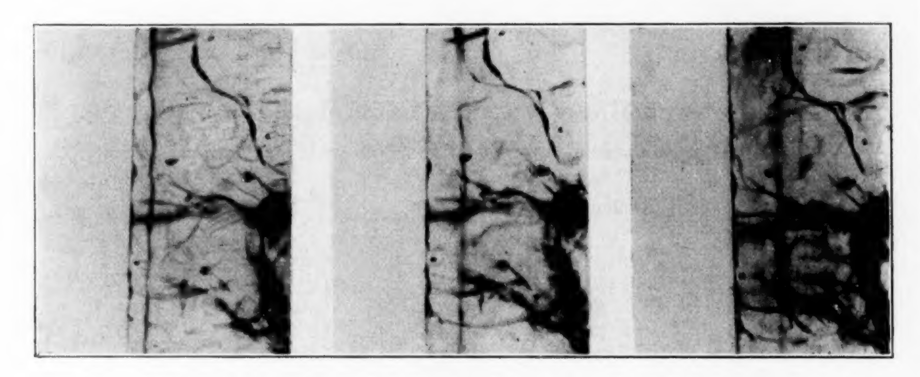


Fig. 11. Mikrophotographien der Diffusion bei sehr starker Entwässerung, wo die Schlierenbildung hervortritt. In weissem Licht, ohne Nicols, aufgenommen.

ergaben (D bis $10 \cdot 10^{-7}$ cm^2 sec^{-1}). (Siehe auch TISELIUS[1]).) Wenn die Diffusion in den inneren Teilen durch die erwähnten Erscheinungen gebremst wird, steigt natürlich die Konzentration in den zwischenliegenden Gebieten schneller als sonst. Es ist deutlich, dass die nach den Gleichungen (1, 2) berechneten Diffusionskonstanten nur approximativ richtig sein können, da die Voraussetzung dieser Integration der Differentialgleichung eben die Annahme der Konstanz von D einbegreift.

Es zeigt sich nun, dass bei Versuchen mit kleinen Differenzen zwischen c_p und c_0 die Konzentrationsverteilung sehr nahe der idealen kommt. Die folgende Tabelle 5 gibt ein Beispiel.

---

[1]) TISELIUS, A., Nature **133** (1934) 212.

Tabelle 5. Methode 2.

$c_p = 19{\cdot}67\,\%$. $c_0 = 16{\cdot}20\,\%$. Temp. $= 20{\cdot}0°$. $x = 11{\cdot}353 \cdot 10^{-3}$ cm.

c_x %	t Sekunden	$\frac{c_p - c_x}{c_p - c_0}$	β	$D \cdot 10^7$ cm² sec⁻¹
16·5	60	0·915	1·218	4·0
17·0	119	0·770	0·894	4·0
17·5	218	0·625	0·627	4·1
18·0	398	0·482	0·457	4·2
18·5	984	0·342	0·313	3·8
18·75	1520	0·266	0·240	4·1

In Anbetracht der unter diesen Bedingungen ziemlich grossen Versuchsfehler (die optischen Inhomogenitäten spielen selbstverständlich eine desto grössere Rolle je kleiner die zu beobachtenden Konzentrationsunterschiede sind) muss die Konstanz von D als befriedigend angesehen werden. Den Unterschied zwischen Versuchen bei grossen und kleinen Konzentrationsdifferenzen sieht man übrigens ziemlich deutlich durch Vergleich von Fig. 7, wo die Anhäufung der Interferenzstreifen gegen eine Diffusionsfront auffällt, mit Fig. 6, wo die normal zu erwartende Verbreiterung der inneren Streifen auftritt.

In der Auffassung, dass die ausserordentlich grosse Konzentrationsabhängigkeit von D etwas für die vorliegenden Phänomene durchaus Charakteristisches bedeutet, schien es wünschenswert, dieser Frage etwas näher zu treten. Die Integration der partiellen Differentialgleichung der Diffusion bei konzentrationsabhängiger Konstante wurde von Boltzmann[1]) für einen einfachen Spezialfall ausgeführt, nämlich die Konzentrationsverteilung in der Übergangsschicht zwischen zwei unendlich ausgedehnten Schichten einer Lösung, die bei der Zeit Null scharf aneinander grenzen, die obere mit der Konzentration 0, die untere mit der Konzentration c_0. Vorausgesetzt wurde weiter die allgemeinere Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right), \tag{8}$$

die noch auf der Gültigkeit des Fickschen Gesetzes fusst. Es wird also Proportionalität zwischen diffundierender Menge und Konzentrationsgefälle angenommen; die Proportionalitätskonstante D soll aber eine Funktion von c sein. Durch eine unbedeutende Modifikation wird das Boltzmannsche Integral auch für den vorliegenden Fall gültig,

[1]) Boltzmann, L., Ann. Physik **53** (1894) 959. Siehe auch Fürth, R., Physik. Z. **26** (1925) 719.

wo die Randbedingungen etwas verschieden sind (siehe oben S. 436). Man bekommt

$$\frac{c_p - c_x}{c_p - c_0} = \frac{\int\limits_0^{\frac{x}{\sqrt{t}}} \frac{d\lambda}{D} e^{-\int\limits_0^{\lambda} \frac{\lambda d\lambda}{2D}}}{\int\limits_0^{\infty} \frac{d\lambda}{D} e^{-\int\limits_0^{\lambda} \frac{\lambda d\lambda}{2D}}}, \tag{9}$$

wo $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ und D eine Funktion von λ ist. Wenn D konstant ist, reduziert sich diese Formel, wie man leicht findet, auf die oben angewandte Gleichung (1). Da nach Gleichung (9) c_x nur von λ abhängt, so folgt, dass auch in diesem Falle x für eine bestimmte Konzentration proportional $\sqrt{t}$ sein muss. Wir sahen oben (Fig. 8), dass diese Beziehung tatsächlich in den Versuchen erfüllt ist, trotz dem Gang der Diffusionskonstanten. Die Messungen lassen sich also gut mit der Gültigkeit der erweiterten Diffusionsgleichung (8) vereinigen.

Mit Hilfe der letzten Gleichung (9) kann man nun auch aus einer Beobachtungsreihe nach irgendeiner der Methoden 1, 2, 3, oben (S. 436) erhalten, die wahren Diffusionskonstanten berechnen. Unter den vorliegenden Bedingungen geschieht das am einfachsten unter Benutzung der bei konstanter Zeit beobachteten Konzentrationsverteilung (Methode 3). Nach BOLTZMANN[1]) folgt dann D aus der folgenden Gleichung:

$$D = \frac{1}{2t\frac{dc}{dx}} \int\limits_{x=x_1}^{x=\infty} \frac{dc}{dx} \cdot x \cdot dx, \tag{10}$$

wo das Integral graphisch berechnet wird. Die so erhaltene Diffusionskonstante entspricht demjenigen Wert von c, der bei der fraglichen Zeit t bei $x = x_1$ liegt. Da in den vorliegenden Messungen die c-Werte scharf gegen die kleineren Konzentrationen abfallen (siehe oben S. 443 bis 444), lässt sich die Integration hier auch in der bequemeren Form

$$D = \frac{1}{2t\frac{dc}{dx}} \int\limits_{x=x_1}^{x=\infty} x\,dc \tag{11}$$

ausführen, was also direkt an den Konzentrationsverteilungskurven nach Fig. 10 möglich ist. Eine derartige Integration ist dagegen in

[1]) BOLTZMANN, L., Ann. Physik **53** (1894) 959. Siehe auch FÜRTH, R., Physik. Z. **26** (1925) 719.

den Fällen, wo die Konzentrationsverteilung der idealen mehr gleicht (gestrichelte Kurve in Fig. 10), wie man sieht, kaum möglich wegen der Asymptotenform der Kurve.

Folgende Tabelle 6 enthält die durch diese Berechnungsmethode erhaltenen Konstanten, aus zwei Versuchen mit verschiedener Entwässerung erhalten. Zum Vergleich wird auch das Ergebnis der oben erwähnten Messung (Tabelle 5) bei kleinem Konzentrationsunterschied nochmals angeführt, wo die Berechnung nach Gleichung (1) vorgenommen werden konnte. Die jetzt angegebenen D-Werte sollten also die wirklichen Diffusionskonstanten sein. Die Messungen wurden auch hier an der Fläche (2 0 1) und bei 20° gemacht.

Tabelle 6. Temp. = 20·0°. $c_p = 19·67$ %.

c %	Versuch mit $c_0 = 8·3$ % $D \cdot 10^7$ cm² sec⁻¹ (Fig. 10)	Versuch mit $c_0 = 13·20$ % $D \cdot 10^7$ cm² sec⁻¹	Versuch mit $c_0 = 16·20$ % $D \cdot 10^7$ cm² sec⁻¹ (Fig. 12)
10	$c:a$ 0·04 (sehr unsicher)		
11	$c:a$ 0·2 (unsicher)		
12	0·7		
13	1·3		
14	2·0	2·1	
15	2·7	2·6	
16	3·6	3·5	
17	4·0	4·2	4·0
18	4·0	4·1	4·2
19	3·3	3·5	4·1

Berechnet man die D-Werte nach Gleichung (1), so bekommt man ganz andere Ergebnisse, die in den verschiedenen Versuchsreihen voneinander stark abweichen. Siehe die Berechnung des ersten Versuchs (Tabelle 6) in Tabelle 4 oben.

Die Tatsache, dass man jetzt unter verschiedenen Versuchsbedingungen übereinstimmende Konstanten bekommt, und ausserdem die Unabhängigkeit des Ausdruckes $x/\sqrt{t}$ von der Zeit für verschiedene Konzentrationen (S. 441) darf als eine Bestätigung der Voraussetzung dieser Berechnung angesehen werden. Die Diffusion folgt also gemäss dem Fickschen Gesetz, aber mit stark konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten.

Die Versuche bei verschiedenen Drucken geben gut übereinstimmende Konstanten, wie die folgende Tabelle 7 zeigt.

Leider war es mit der angewandten Versuchsanordnung nicht möglich, die Messungen zu noch tieferen Drucken auszudehnen, wie schon oben hervorgehoben wurde. Die Geschwindigkeit der Zuführung

Tabelle 7. Diffusionskonstanten, gemessen bei verschiedenen Drucken. Temp. = 20·0°.

p mm Hg	$D \cdot 10^7$ cm² sec⁻¹ für $c = 17·0$ %
12·84	4·0
8·12	3·9
6·41	4·0
4·57	4·0

von Wasserdampf schien unter 1 mm Druck nicht hinreichend, um die Randbedingung $c = c_p$ für $x = 0$ zu erfüllen.

b) Die Diffusionsanisotropie.

Die Diffusion in der Spaltebene zeigt eine sehr ausgeprägte Anisotropie. Die oben erwähnten Ergebnisse betreffen nur die Diffusion durch die Fläche (2 0 1). Fig. 12 zeigt eine Mikrophotographie von

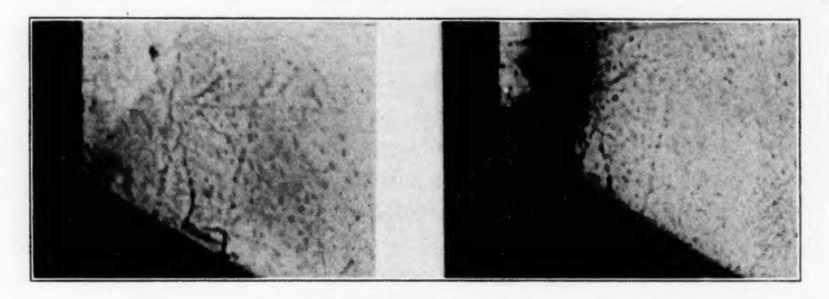


Fig. 12. Mikrophotographien der Diffusion an einer Ecke, wo die Flächen (2 0 1) und (0 0 1) zusammenstossen, die Anisotropie der Diffusion zeigend. Zwischen gekreuzten Nicols in Natriumlicht aufgenommen.

einem Spaltblättchen mit dem Auslöschungsstreifen an einer Ecke, wo die Flächen (2 0 1) (vertikal) und (0 0 1) (geneigt) zusammenstossen (vgl. hierzu Fig. 2). Es handelt sich um eine wirkliche Diffusionsanisotropie im Kristall und nicht nur um eine irgendwie herabgesetzte Eindringungsfähigkeit des Wassers durch die Oberfläche (001), denn man findet unter anderem, dass die Bedingung $c = c_p$ für $x = 0$ auch an dieser Fläche erfüllt bleibt. Am besten studiert man die Anisotropie, wenn man in demselben Versuch das Verhältnis der Verschiebungen x für eine Reihe von Konzentrationen bestimmt. Da im allgemeinen merkbare Unterschiede in der Auslöschung und Doppelbrechung zwischen den entsprechenden Sektoren vorliegen, misst man der Sicherheit wegen nur in einem und demselben Sektor, z. B. dem

der Fläche (0 0 1) entsprechenden. Dies ist immer gut möglich, denn die Streifen parallel zu den anderen Flächen überqueren bald in der Nähe der Ecken die Grenze zwischen den Sektoren. Die folgende Tabelle 8 gibt ein Beispiel einer solchen Messung.

Tabelle 8. Diffusionsanisotropie bei 20·0°, gemessen an der Ecke (2 0 1) (0 0 1). $c_p = 19{\cdot}67\,\%$. $c_0 = 11{\cdot}35\,\%$.

c %	$x_{201} : x_{001}$
13·21	3·6
14·43	3·4
15·50	3·5
16·25	3·2
17·36	3·4
	Mittel 3·4

Hieraus ersieht man, dass x_{201} / x_{001} für die verschiedenen Konzentrationen ziemlich gut konstant bleibt. Die Konzentrationsverteilungen bei einer bestimmten Zeit unterscheiden sich also nur in der Längenskala. Aus der Differentialgleichung (8) folgt dann unmittelbar für alle c:

$$\frac{D_{201}}{D_{101}} = \frac{x_{201}^2}{x_{101}^2} = 11{\cdot}6. \tag{12}$$

Die Konzentrationsabhängigkeit von D_{101} ist folglich die gleiche wie für D_{201}.

Die vollständige Beschreibung der Anisotropieverhältnisse muss Angaben über die Lage und die Grösse der Hauptachsen von der „Diffusionsellipse" umfassen. Dazu braucht man die Diffusionskonstante in drei möglichst verschiedenen Richtungen. Für $D_{20\bar{1}}$ wurde erhalten:

$$\frac{D_{20\bar{1}}}{D_{201}} = \frac{x_{20\bar{1}}^2}{x_{201}^2} = 1{\cdot}0. \tag{13}$$

Die Berechnung folgt dann vollkommen analog zu dem formal ähnlichen Wärmeleitungsproblem in Kristallen[1]). Die pro Zeiteinheit in einer beliebigen Richtung n diffundierende Menge m_n und der Gradient $\partial c / \partial n$ in dieser Richtung definieren die Diffusionskonstante D_n in der Richtung n:

$$m_n = -D_n \frac{\partial c}{\partial n}. \tag{14}$$

D_n variiert aber wie das reziproke Quadrat des Radiusvektors der durch folgende Gleichung charakterisierten Ellipse

$$D_a x^2 + D_b y^2 = 1, \tag{15}$$

woraus

$$D_n = D_a - (D_a - D_b) \sin^2 \omega. \tag{16}$$

[1]) Siehe z. B. Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. XI, S. 88ff.

Hier bedeuten D_a und D_b die maximale bzw. minimale Diffusionskonstante und ω den Winkel zwischen den Richtungen von n und von a.

Das beobachtete Verhältnis $D_{001}:D_{201}:D_{20\bar{1}} = 1:11\cdot6:11\cdot6$ gibt für die Richtung b einen Wert sehr nahe dem der Normalen zu der Fläche 101 (Unterschied 1·2°). Die Winkelwerte, die bei der Berechnung zur Verwendung kommen, sind in Fig. 2 angegeben. Man darf also annehmen, dass in der Spaltebene die Diffusion senkrecht zu dieser Fläche ihr Minimum, parallel zu der Fläche ihr Maximum hat. Für die letztere Richtung ergibt sich dann $D_a = 12\cdot4\ D_b$, also z. B. für die Konzentration $c = 15\%$ aus Gleichung (16)

$$D = 2\cdot85 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}}\ \text{(bei } 20^\circ\ \mathrm{C}).$$

c) Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten.

Bestimmungen der Variation der Konstanten mit der Temperatur sind von besonders grossem Interesse, da sie die Berechnung der Aktivierungswärme der Diffusion erlauben. Folgende Tabelle 9 gibt eine Reihe von Ergebnissen der Messungen an den Flächen (2 0 1) und (0 0 1). (Dabei wurde natürlich Rücksicht auf die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften genommen, siehe oben S. 435.)

Tabelle 9. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten bei einer mittleren Konzentration von 15%.

Temperatur °C	$D_{201} \cdot 10^7$	$D_{001} \cdot 10^7$
20·0	2·7	0·23
33·8	4·1	0·45
46·1	4·8	0·66
60·0	7·6	1·45
75·0	11·1	2·8

Tabelle 10. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante (2 0 1) bei verschiedenen Konzentrationen.

c %	$D_{46\cdot1^\circ}/D_{20\cdot0^\circ}$
9·5	1·9
10·5	1·8
11·5	1·8
12·5	1·7
13·5	1·7
14·5	1·8
15·5	1·8
16·5	1·8
17·5	2·0
18·5	1·7
	Mittel 1·8

In Fig. 13 sind die $^{10}\log D$-Werte gegen $1/T$ aufgetragen: für einige verschiedene Konzentrationen und für beide Flächen. Wie ersichtlich erhält man gerade Linien, wie es im allgemeinen bei Diffusionsmessungen an Festkörpern der Fall ist. Das untersuchte Temperaturintervall ist allerdings nicht gross. Doch erscheint auch eine Berechnung der Aktivierungswärmen q_a aus der bekannten Gleichung

$$q_a = R T^2 \frac{d \ln D}{d T} \qquad (17)$$

als gerechtfertigt. Für (2 0 1) ergibt sich $q_a = 5400$ cal, für (0 0 1) $q_a = 9140$ cal.

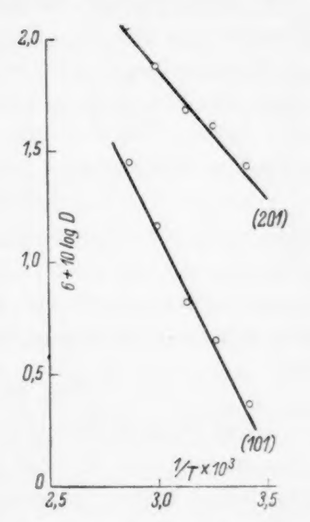


Fig. 13. Zur Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten.

4. Messungen an Heulanditen von verschiedenen Vorkommen.

Die bisher erwähnten Messungen wurden sämtlich mit einem Heulandit von dem genannten Färöer Vorkommen gemacht. Die Diffusionskonstanten und Anisotropieverhältnisse zeigten Schwankungen bis 20 %, was wohl teils auf den immerhin ziemlich grossen Versuchsfehlern, teils auf Schwankungen in der Zusammensetzung des Materials beruhen dürfte. Es wurden indessen einige orientierende Messungen an Material von anderen Fundorten angestellt. Folgende Tabelle 11 gibt eine Übersicht der Ergebnisse (zum Vergleich ist auch das Färö-Material mitgenommen).

Tabelle 11. Diffusionsmessungen an Heulandit von verschiedenen Vorkommen.

Fundort	D_{201} cm² sec⁻¹ bei 20·0°, und $c = 15{\cdot}0$ %	Richtung der minimalen Diffusion	D_{201}/D_{001}
Dalur, Färöerne	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	⊥ 0 0 1	13·6
Teigarhorn, Island	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	⊥ 0 0 1	15—20
Rödefjord, Island	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	⊥ 0 0 1	15—20
Sulitelma, Norwegen	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$	⊥ 0 0 1	15

Die Messungen sind nur orientierend und beanspruchen keine hohe Genauigkeit. Sämtliche zeigten bedeutend grössere optische Inhomogenitäten als das Färöer Material. Die grossen, sehr schönen

Kristallen von Teigarhorn zeigten im Gegensatz zu den Färökristallen auffallende Unterschiede der Diffusionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Sektoren. So waren die Geschwindigkeiten in den Sektoren $\bar{2}01$ und 001 kleiner als in 201 (die Werte in Tabelle 11 entsprechen dem letzgenannten Sektor, die Anisotropie wurde an geschliffenen Oberflächen desselben Sektors gemessen). In einigen Kristallen waren die Konstanten D_{001} im Sektor 001 gemessen etwa hundertmal kleiner als sonst: diese zeigten an der Kante sehr ausgeprägte Streifenbildung. Die beste Übereinstimmung für verschiedene Kristalle und verschiedene Vorkommen zeigten die Messungen an 201.

Es ist wahrscheinlich, dass die Schwankungen mit der schon mehrmals hervorgehobenen Variabilität der chemischen Zusammensetzung verknüpft sind. In allen Fällen wurde eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten beobachtet, ganz wie oben für das Färöer Vorkommen ausführlich beschrieben ist.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Von wesentlicher Bedeutung erscheint zunächst die Feststellung, dass die Diffusion durchaus kontinuierlich verläuft und dass wenigstens bei kleinen Konzentrationsunterschieden die Gesetze der idealen Diffusion gültig sind.

Die bisherigen Strukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen an Zeolithkristallen haben gezeigt, dass das Wasser (und wahrscheinlich auch andere Substanzen, die das Wasser im Gitter ersetzen können) tatsächlich an bestimmten Gitterstellen gebunden ist (oben S. 429). Taylor (loc. cit.) konnte sogar zeigen, dass in Analcim die Gruppierung der Wassermoleküle um die Calciumionen derjenigen in Gips sehr ähnlich ist. Strukturell ist das Zeolithwasser in diesem Falle gewöhnlichem Kristallwasser vollkommen analog. Auch energetische Betrachtungen liefern keine Stütze für die Annahme einer besonders lockeren „Zeolithbindung“, da die Sorptionswärme von Wasser von derselben Grössenordnung wie dessen Verdampfungswärme in Kristallhydraten ist (siehe weiter unten).

Heutzutage sieht man wohl keinen Widerspruch zwischen der Annahme einer solchen gittermässigen Bindung des Zeolithwassers und der Kontinuität der Sorptionsfunktionen oder der grossen Beweglichkeit der sorbierten Moleküle. Langmuir deduziert ja seine Adsorptionsisotherme eben aus der Annahme gittermässiger Anordnung der adsorbierten Substanz an einer Oberfläche. Langmuir und Taylor

haben auch gezeigt, dass bedeutende Diffusion in solchen Oberflächengittern stattfinden kann[1]), wie überhaupt zahlreiche Untersuchungen die Diffusionsfähigkeit der Bestandteile gewöhnlicher Kristallgitter beweisen.

Wenn wir diese letzten Ergebnisse zum Vergleich nehmen, fällt es zunächst auf, wie ausserordentlich viel grösser die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskonstanten sind. Es ist wohl sonst überhaupt unmöglich gewesen, Diffusion an Kristallen bei einer so niedrigen Temperatur als 20° C zu messen.

Die Aktivierungswärmen sind verhältnismässig klein: 5400 cal. für 2 0 1 und $\bar{2}$ 0 1 und 9140 cal für 0 0 1.

Es wird allgemein angenommen, dass bei ähnlichen Erscheinungen für gewöhnliche Kristalle die Sekundärstruktur (SMEKALsche Gitterporen) von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Gitterporen der Zeolithe gehören aber zu der Primärstruktur, wenigstens in den bisher untersuchten Fällen; sind also im Gegensatz zu den erstgenannten regelmässig und in genau bestimmbarer Weise geordnet. Die Sekundärstruktur spielt wohl hier eine untergeordnete Rolle, da die Zahl der zum primären Gitter gehörigen Poren so ausserordentlich gross ist. Es ist dies eine Ursache weshalb das Studium der Zeolithkristalle von diesen Gesichtspunkten aus von Interesse erscheint. Trotz der Kompliziertheit ihrer Gitter sind diejenigen Strukturverhältnisse, die Diffusion und Leitfähigkeit bedingen, hier einfacher als sonst. Man sollte hier auch hervorheben, dass man nur selten solche Möglichkeiten zur genauen thermodynamischen Charakterisierung der diffundierenden Komponenten hat, wie sie hier die Sorptionsbestimmungen liefern. Es wird unten davon Gebrauch gemacht.

Da nur sehr wenige Diffusionsmessungen an Einkristallen vorliegen[2]), scheinen die Beobachtungen über die Anisotropie von besonders grossem Interesse. Leider ist die Gitterstruktur von Heulandit noch nicht vollkommen aufgeklärt (S. 429), weshalb eine Erklärung der Anisotropie in der Spaltebene vorläufig nicht gegeben werden kann. Man darf vermuten, dass sie mit der Richtung der Gitterkanäle oder mit einer Richtungsabhängigkeit des Abstands zwischen sukzessiven sorbierenden Gitterstellen zusammenhängt. Dagegen wurde schon oben (S. 429) hervorgehoben, dass die verschwindend kleine Diffusion

[1]) LANGMUIR, I. und TAYLOR, J. B., Physic. Rev. **40** (1932) 463; **44** (1933) 423.

[2]) v. HEVESY, G., SEITH, W. und KEIL, A., Z. Physik **79** (1932) 197. SEITH, W., Z. Elektrochem. **39** (1933) 538.

senkrecht auf der Spaltebene sich sehr gut schon durch die bisherigen Resultate der Strukturanalyse erklären lässt. In Abwartung einer vollständigen Strukturbestimmung wird auch die sonst sehr naheliegende Prüfung der Gültigkeit von DUSHMAN-LANGMUIRS Beziehung[1]) vorläufig aufgeschoben.

Die gefundenen Aktivierungswärmen sollten die Schwellenwerte der Energie angeben, die überschritten werden müssen, damit ein Molekül seinen Platz verlässt und sich auf einen anderen begibt. Der Energieaufwand zur vollständigen Entfernung eines Wassermoleküles aus dem Gitter, die Sorptionswärme, können wir mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung aus den beiden Isobaren, Fig. 3, berechnen (Tabelle 12).

Tabelle 12. Sorptionswärmen von Wasser an Heulandit, aus den Isobaren, Fig. 3, berechnet.

Wassergehalt %	Sorptionswärme cal pro Mol.	Wassergehalt %	Sorptionswärme cal pro Mol.
19·0	12500	15·0	14110
18·0	13040	14·0	14810
17·0	13480	13·0	15830
16·0	14200	12·0	17590

Man sieht, dass die Energieschwelle der Diffusion viel kleiner ist. Die diffundierenden Moleküle sind also auch in den Zwischenlagen zwischen zwei Gitterstellen von starken Kräften an das Gitter gebunden.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist sehr auffallend. Wenn man von den sehr hohen Konzentrationen nahe der Sättigung absieht, fällt der Koeffizient erst langsam und dann immer schneller mit abnehmender Konzentration. Diese Tatsache erhält durch die besondere Natur der hier vorliegenden Gleichgewichte eine natürliche Erklärung. Die einfache Diffusionsgleichung mit konzentrationsunabhängiger Konstante kann ja nur in idealen Lösungen Gültigkeit beanspruchen, wo also der Partialdruck der diffundierenden Substanz über die Lösung der Konzentration proportional ist. Inwieweit diese Forderung bei Kristallen erfüllt ist, wissen wir im allgemeinen nicht. Bei den hier vorliegenden Erscheinungen wissen wir aber, dass die Sorption in Zeolithkristallen durch Isothermen charakterisiert werden kann, die von dem gewöhnlichen Typus sind und also einer mit steigendem Druck erst sehr schnell, dann immer lang-

[1]) DUSHMAN, S. und LANGMUIR, I., Physic. Rev. **20** (1922) 113.

samer steigenden Sorption entsprechen[1]). Unabhängig von irgendwelchen Vorstellungen über den Mechanismus der Diffusion darf man wohl erwarten, dass die Diffusionskonstante einer Komponente, deren thermodynamisches Potential schneller als proportional der Konzentration anwächst, auch mit der Konzentration steigen muss. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass keine anderen Erscheinungen ins Spiel treten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei den allerhöchsten Wassergehalten eine Blockierung der Diffusion dadurch stattfindet, dass die Gitterporen fast völlig besetzt sind. (Die Abnahme der Konstanten bei den höchsten Konzentrationen deutet darauf hin.)

Wenn man von diesen Sättigungserscheinungen absieht, lässt sich der Zusammenhang unter gewissen vereinfachenden Annahmen auch quantitativ darstellen. Die Diffusion besteht hier in einer Ausbreitung einer Substanz in einem unbeweglichen Medium. Setzt man dann die treibende Kraft pro Mol. gleich dem Gradienten des thermodynamischen Potentials, so erhält man

$$\frac{RT}{f}\frac{d\ln p}{dx}\cdot c = D\frac{dc}{dx}, \tag{18}$$

also

$$D = \frac{RT}{f}\frac{\frac{d\ln p}{dx}}{\frac{d\ln c}{dx}} = \frac{RT}{f}\frac{d\ln p}{d\ln c}, \tag{19}$$

wo p den Dampfdruck, x den Abstand, c die Konzentration in Mol. pro Kubikzentimeter und f die molekulare Reibungskonstante bedeuten. Für eine ideale Lösung ist $p = kc$ und man bekommt die bekannte Gleichung $D = RT/f$. Wenn nach der LANGMUIR-Isotherme

$$c = \frac{ap}{1+bp} \tag{20}$$

gesetzt wird, bekommt man aber

$$D = \frac{RT}{f}\frac{a}{a-bc} = \frac{RT}{f}\frac{1}{1-\frac{b}{a}c} = \frac{RT}{f}\frac{1}{1-\theta}, \tag{21}$$

wo θ das Verhältnis zwischen c und dessen Maximalwert a/b bei hohen Drucken bedeutet. Aber auch f ist konzentrationsabhängig. Wir nehmen an, dass ein Molekül, das sich über den Gitterpunkten bewegt, nur von den Kräften, die von den unbesetzten Gitterpunkten aus-

---

[1]) Siehe z. B. die Isothermen von Wasser an Chabasit (TISELIUS und BROHULT, loc. cit.). Heulandit verhält sich ganz ähnlich und wird jetzt im hiesigen Institut von BROHULT näher studiert.

gehen, gebremst wird. Es liegt dann nahe, die Reibungskonstante f proportional $(1-\theta)$ zu setzen und man bekommt

$$\frac{f}{f_0} = 1 - \theta, \tag{22}$$

wo f_0 dem völlig unbesetzten Gitter entsprechen soll $(\theta = 0)$. Also für den Fall (21)

$$D = \frac{RT}{f_0} \frac{1}{(1-\theta)^2}. \tag{23}$$

Die Frage lässt sich auch statistisch behandeln, und zwar durch eine Berechnung der Änderung der in einer gewissen Zeit zurückgelegten mittleren Weglänge durch die schon besetzten Gitterstellen. Nehmen wir an, dass die Diffusion in einem geradlinigen Gitterkanal mit Sorptionsstellen in gleichen Abständen a stattfindet. Die relative Besetzungsdichte ist θ. Wir nehmen an, dass ein Molekül das Kraftfeld eines freien Gitterpunktes nicht passieren kann ohne gebunden zu werden. Ist die Wahrscheinlichkeit, dass es seine Lage verlässt und sich dem Kanal entlang bewegt, pro Sekunde gleich w, in einer Richtung also $w/2$, bekommt man für die Wahrscheinlichkeit, dass es von der ersten Nachbarstelle in der Bewegungsrichtung gebunden wird $\frac{1}{2} w(1-\theta)$, von der zweiten $\frac{1}{2} w\theta(1-\theta)$, von der dritten $\frac{1}{2} w\theta^2(1-\theta)$, von der $n$ten $\frac{1}{2} w\theta^{n-1}(1-\theta)$. Hier haben wir ganz von der Möglichkeit der Reflexion an den besetzten Stellen abgesehen, in Übereinstimmung mit unserer Voraussetzung, dass wir vorläufig von Blockierungseffekten absehen (S. 455). Die mittlere Weglänge wird deshalb

$$\bar{l} = a \sum_{n=1}^{\infty} n\theta^{n-1}(1-\theta) = a\frac{1-\theta}{\theta} \sum_{n=1}^{\infty} n\,\theta^n. \tag{24}$$

Die Seriensumme lässt sich leicht berechnen:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n\theta^n = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \quad (\text{denn } \theta < 1),$$

und also

$$\bar{l} = \frac{a}{1-\theta}. \tag{25}$$

Erfolgt aber die Diffusion in Sprüngen der Wahrscheinlichkeit w pro Sekunde und der mittleren Verschiebung $\bar{l}$ pro Sekunde, so gilt nach den Gesetzen der Brownschen Bewegung

$$D = \frac{w}{2}\bar{l}^2. \tag{26}$$

Die Wahrscheinlichkeit w ist aber proportional dem Faktor $e^{-q/RT}$ zu setzen, wo q wie oben die Aktivierungswärme der Diffusion bedeutet, woraus

$$D = \frac{k e^{-\frac{q}{RT}}}{(1-\theta)^2}, \tag{27}$$

wo k konzentrationsunabhängig anzunehmen ist. Diese Gleichung entspricht vollkommen Gleichung (23) und zeigt uns noch eine mögliche Ursache für den Gang in D mit der Konzentration[1]). Die Aktivierungsenergie ist wahrscheinlich wenigstens für kleine θ-Werte konzentrationsabhängig, denn das ist hier (wie fast immer) der Fall für die Sorptionswärme. (Siehe oben Tabelle 12, ausserdem für andere Zeolithe die Bestimmungen von HEY[2]) und von BROHULT und Verfasser[3])). Man sieht, dass eine relativ unbedeutende Änderung in q eine grosse Änderung in D hervorruft. In den hier zu besprechenden Versuchen war es wegen der besonderen Stabilitätsverhältnisse des Heulanditgitters (S. 433) leider nicht möglich, Bestimmungen, die auch zur Prüfung der Gleichungen (23) und (27) geeignet waren, bei den allerkleinsten Konzentrationen auszuführen, wo derartige Effekte hauptsächlich zu erwarten sind. Tabelle 10 gibt keinen sicheren Hinweis auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungswärme im Gebiete 18·5 bis 9·5%. Die in dieser Arbeit beobachteten Effekte beruhen deshalb wohl hauptsächlich auf dem Faktor $(1-\theta)$ in den Gleichungen (23) und (27). Der ausserordentlich steile Abfall der Diffusionsfront gegen die kleineren Konzentrationen deutet aber darauf hin, das der oben genannte Effekt hier hinzukommen mag.

Die Variation der D-Werte bei den höchsten Konzentrationen fällt ganz ausserhalb dieser Erscheinungen. Man sieht (Tabelle 6), dass die Konstanten, anstatt mit c zu steigen, konstant werden und dann etwas fallen. Hier ist das Gitter auch fast vollkommen besetzt, weshalb die Gitterkanäle wohl als mehr oder wenig blockiert anzunehmen sind. Nach den Gleichungen (23) und (27) sollte hier $D=\infty$ werden, was natürlich darauf beruht, dass bei der Herleitung keine Rücksicht auf derartige Effekte genommen ist.

Wenn man von diesen letztgenannten Erscheinungen absieht, ist wohl eine Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstante nach Gleichung (19) oder speziell nach Gleichung (23) oder (27) im allgemeinen bei Diffusion auch an äusseren Oberflächen zu erwarten. Einige Messungen von LANGMUIR und TAYLOR[4]) bestätigen dies. Die genannten Autoren haben die Diffusion von an Wolframoberflächen adsorbierten Cäsiumatomen gemessen und geben an, dass die Kon-

[1]) Dieselbe Möglichkeit ist, wie man leicht einsieht, in Gleichung (19) enthalten.
[2]) HEY, M., Mineralogical Magazine **23** (1932) 86, 262, 436. [3]) TISELIUS, A. und BROHULT, S., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 248. [4]) LANGMUIR, I. und TAYLOR, J. B., Physic. Rev. **40** (1932) 463; **44** (1933) 423.

stanten stark konzentrationsabhängig sind. Bei einer Oberflächenkonzentration von $\sigma = 2{\cdot}73 \cdot 10^{13}$ Atomen pro Quadratzentimeter fanden sie $D = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-1}$, mit $\sigma = 1{\cdot}74 \cdot 10^{13}$ wurde $D = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-1}$ (beides bei $T = 812^\circ$ K). Die Konzentrationsabhängigkeit wird in Zusammenhang mit den abstossenden Kräften zwischen den adsorbierten *Cs*-Atomen gesetzt, was wohl in den obigen Gleichungen in der Annahme einer Konzentrationsabhängigkeit von q einbegriffen ist.

Die Tatsache, dass adsorbierte Moleküle an wenig besetzten Oberflächen und an den aktivsten Adsorptionsstellen sich viel langsamer als sonst bewegen und deshalb die entsprechende Lebensdauer sehr viel grösser sein muss, hat wohl auch für die Theorie der heterogenen Katalyse eine gewisse Bedeutung.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer Anordnung, die mikroskopische Beobachtungen im Vakuum ermöglicht, wurden durch eine optische Beobachtungsmethode direkte Messungen der Diffusionskonstanten von Wasser in Zeolitheinkristallen (Heulandit) ausgeführt. Es wurde die Abhängigkeit von der Konzentration, Druck, Temperatur und Richtung im Kristall untersucht. Die Diffusion gehorcht nur bei kleinen Konzentrationsdifferenzen den idealen Diffusionsgesetzen, sonst ergibt sich ein starkes Abfallen der Koeffizienten mit der Konzentration. Dieser Effekt wurde in Zusammenhang mit der Abweichung von den Verhältnissen in einer idealen Lösung gebracht, die für Sorptionserscheinungen charakteristisch sein muss, wegen der Form der Sorptionsisothermen.

Die starke Richtungsabhängigkeit der Diffusion konnte teilweise durch die Ergebnisse der noch nicht abgeschlossenen Strukturbestimmungen an Heulandit erklärt werden. In Zusammenhang mit den Diffusionsmessungen wurden Sorption und Sorptionswärme von Wasser gemessen sowie Untersuchungen über die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Wassergehalt ausgeführt.

Diese Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Upsala ausgeführt. Der Verfasser möchte Herrn Prof. The Svedberg seinen herzlichen Dank aussprechen für sein Interesse an dieser Untersuchung und für die vorzüglichen Arbeitsbedingungen und Hilfsmittel, die die Arbeit ausserordentlich erleichtert haben.

Verteilung der Chloressigsäuren zwischen zwei unmischbaren flüssigen Phasen.

Von

N. A. Kolossowsky und F. S. Kulikow.

(Aus dem Labor. für physikalische Chemie der Mittelasiatischen Staatsuniversität.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 5. 34.)

Bestimmungen der Verteilungskoeffizienten der drei Chloressigsäuren zwischen Wasser und zwölf verschiedenen organischen Lösungsmitteln in breiten Konzentrationsintervallen ergeben eine Reihe von Kurven, welche nur zu zwei verschiedenen Typen gehören. Der erste Typ entspricht den Systemen, deren Verteilungskoeffizienten immer grösser als eins sind; der zweite Typ stellt den Fall dar, dass der Verteilungskoeffizient für einige Konzentrationen unter eins sinkt.

Seit 1911 hat der eine von uns[1]) eine Reihe von Untersuchungen über die Verteilung verschiedener Stoffe zwischen zwei unmischbaren flüssigen Phasen in einem breiten Konzentrationsintervall durchgeführt, da der grösste Teil der Literaturangaben sich nur auf sehr verdünnte Systeme bezieht oder oft nur vereinzelte Bestimmungen darstellt. Systematische Messungen in diesem Gebiete könnten aber vielleicht gewisse Regelmässigkeiten zutage fördern und zur Verallgemeinerung vieler isolierter Beobachtungen führen.

In dieser Abhandlung geben wir die Verteilungskoeffizienten der drei Chloressigsäuren zwischen Wasser und zwölf verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 25° C. Insgesamt haben wir folgende 27 Systeme untersucht: Monochloressigsäure zwischen Wasser und Toluol bzw. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Methyliodid, Nitrobenzol, Orthonitrotoluol, Isobutylalkohol, Amylalkohol und Isoamylalkohol, ferner Dichloressigsäure zwischen Wasser und

---

[1]) de Kolossowsky, N., Bull. Soc. chim. Belgique **25** (1911) 183 234; **28** (1914 bis 1919) 257. Bull. Soc. chim. France (4) **9** (1911) 632; **37** (1925) 372; **51** (1932) 1000 mit Megénine, I. S.; (5) **1** (1934) 66 mit Panomarewa, N. P. Mitteilungen über die wiss.-techn. Arbeiten in der Republik. Leningrad 1926. H. 21, S. 50. J. allg. Chem. (russ.) **2** (1932) 197 und **4** (1934) zusammen mit Megénine, I., Panomarewa, N., Andrjustschenko, S., Kulikow, F., Bekturow, A. Chem. J. d. Ukraine **9** (1934) zusammen mit Bekturow, A., Kulikow, F., Megénine, I. und Rassulew, M.

Toluol bzw. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Nitrobenzol und Orthonitrotoluol, endlich Trichloressigsäure zwischen Wasser und Toluol bzw. Cumol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Methyljodid, Nitrobenzol, Orthonitrotoluol, Amylalkohol, Isoamylalkohol und Benzylalkohol. Die Mehrzahl dieser Substanzen wurde von Schering-Kahlbaum als reinste Präparate bezogen und ihre Reinheit nachgeprüft. In den nachfolgenden Tabellen 1 bis 27 stehen unter c_1 die Grammäquivalente der Säure im Liter wässeriger Phase, unter c_2 die Grammäquivalente der Säure im Liter organisches Lösungsmittel, unter c_1+c_2 die gesamte Konzentration in Grammäquivalenten per 2 Liter des heterogenen Systems, welches aus gleichen Volumen der zwei miteinander unmischbaren Phasen besteht, und unter c_1/c_2 die entsprechenden Verteilungskoeffizienten.

Tabelle 1. System: $CH_2ClCOOH - H_2O - C_6H_5CH_3$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0.11426	0.113	0.00126	89.6	2.460	2.394	0.066	36.0
0.1805	0.178	0.0025	71.2	4.521	4.397	0.124	35.5
0.4048	0.396	0.0088	45.0	6.961	6.733	0.228	29.5
0.765	0.746	0.019	39.5	8.802	8.417	0.385	21.8
1.223	1.191	0.032	37.2	10.067	9.337	0.730	12.8

Tabelle 2. System: $CH_2ClCOOH - H_2O - CHCl_3$

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0.1336	0.1302	0.0034	38.3	2.2009	2.0538	0.1471	14.0
0.1887	0.1827	0.0060	30.5	2.5760	2.4100	0.1660	14.5
0.2119	0.2047	0.0072	28.4	2.9610	2.7563	0.2047	13.5
0.2600	0.2500	0.0100	25.0	3.1356	2.9250	0.2106	13.9
0.3300	0.3200	0.0130	24.6	4.6293	4.3275	0.3018	14.3
0.4380	0.4200	0.0180	23.3	7.0918	6.6141	0.4777	13.8
0.5845	0.5587	0.0258	21.7	9.2900	8.1900	1.1000	7.44
0.6710	0.6400	0.0310	20.6	9.3435	8.2257	1.1178	7.36
0.9076	0.8612	0.0464	18.6	9.9300	8.0400	1.8900	4.25
1.2001	1.1340	0.0661	17.2	9.9553	8.2678	1.6875	4.90
1.5120	1.4169	0.0951	14.9	9.9800	7.4300	2.5500	2.91
1.9600	1.8300	0.1300	14.1				

Tabelle 3. System: $CH_2ClCOOH - H_2O - CCl_4$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0.25955	0.2588	0.000748	346	5.5685	5.524	0.0445	124
0.52725	0.525	0.00225	233	7.155	7.082	0.073	97
1.03849	1.033	0.00549	188	9.304	9.098	0.206	44.2
1.53235	1.523	0.00935	163	10.250	9.813	0.437	22.5
2.4483	2.432	0.0163	149	10.634	10.029	0.605	16.6
3.8804	3.854	0.0264	146				

Tabelle 4. System: $CH_2ClCOOH-H_2O-C_2H_5Br$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·1012	0·0951	0·0061	15·59	3·603	3·336	0·267	12·50
0·2629	0·246	0·0169	14·56	5·713	5·315	0·398	13·35
0·4846	0·452	0·0326	13·86	7·673	7·066	0·607	11·64
0·8035	0·747	0·0565	13·22	9·343	7·831	1·512	5·18
1·539	1·421	0·118	11·96	9·598	7·982	1·616	4·94
2·480	2·289	0·191	11·98				

Tabelle 5. System: $CH_2ClCOOH-H_2O-CH_3J$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·2176	0·213	0·0046	46·3	4·985	4·811	0·174	27·65
0·3602	0·352	0·0082	42·9	6·271	6·028	0·243	24·8
0·6332	0·617	0·0162	38·1	7·830	7·464	0·366	20·4
0·9840	0·955	0·0290	32·9	9·323	8·623	0·700	12·3
1·5181	1·468	0·0501	29·3	9·828	8·859	0·969	9·14
2·5959	2·503	0·0929	26·9	9·791	8·688	1·103	7·88
3·516	3·485	0·131	26·6				

Tabelle 6. System: $CH_2ClCOOH-H_2O-C_6H_5NO_2$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·1424	0·1260	0·0164	7·68	2·1010	1·7545	0·3465	5·06
0·1953	0·1701	0·0252	6·75	2·6082	2·1420	0·4662	4·59
0·3810	0·3314	0·0496	6·68	3·0898	2·4976	0·5922	4·22
0·4594	0·3939	0·0655	6·01	3·5721	2·8728	0·6993	4·11
0·4763	0·4070	0·0693	5·87	4·4541	3·5595	0·8946	3·98
0·9488	0·8089	0·1399	5·78	5·7806	4·5665	1·2141	3·76
1·0848	0·9160	0·1688	5·43	7·1926	5·5955	1·5971	3·50
1·8856	1·5750	0·3106	5·07	7·5293	5·7441	1·7852	3·22

Tabelle 7. System: $CH_2ClCOOH-H_2O-o\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$.

Die wässerige Phase bildet die obere Schicht				Die wässerige Phase bildet die untere Schicht			
c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0579	0·0524	0·0055	9·53	8·284	7·053	1·231	5·73
0·1389	0·1247	0·0142	8·78	9·935	8·128	1·807	4·50
0·3073	0·2754	0·0319	8·63	11·262	8·601	2·661	3·23
0·6177	0·5496	0·0681	8·07	11·773	8·342	3·431	2·43
0·9384	0·832	0·1064	7·82	11·765	7·991	3·774	2·12
2·170	1·891	0·279	6·78				
2·813	2·435	0·378	6·44				
3·780	3·239	0·541	5·99				
5·150	4·392	0·758	5·79				

Tabelle 8. System: $CH_2ClCOOH-H_2O-i\text{-}C_4H_9OH$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·3001	0·0405	0·2596	0·156	2·0978	0·3874	1·7104	0·227
0·3603	0·0491	0·3112	0·158	2·6176	0·5040	2·1136	0·239
0·4889	0·0667	0·4221	0·158	3·3354	0·6541	2·6813	0·244
0·5626	0·0762	0·4864	0·157	3·5093	0·8355	2·6738	0·312
0·7910	0·1131	0·6779	0·167	3·5701	0·8996	2·6705	0·337
1·3923	0·2205	1·1718	0·188	4·6982	1·4412	3·2570	0·442
1·6065	0·2709	1·3356	0·203	6·1555	2·1773	3·9782	0·547
1·9184	0·3654	1·5530	0·235				

Tabelle 9. System: $CH_2ClCOOH-H_2O-n\text{-}C_5H_{11}OH$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·3295	0·0718	0·2577	0·279	2·8727	0·4945	2·3782	0·208
0·8038	0·1612	0·6426	0·251	4·7027	1·1538	3·5489	0·325
0·9374	0·1562	0·7812	0·200	5·7482	1·7516	3·9966	0·438
1·4547	0·2530	1·2017	0·211	6·3697	2·2042	4·1655	0·529
1·9309	0·3024	1·6285	0·186	7·8651	3·0182	4·8469	0·623
2·3971	0·3937	2·0034	0·197	9·4761	3·7117	5·7644	0·644

Tabelle 10. System: $CH_2ClCOOH-H_2O-i\text{-}C_5H_{11}OH$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·1412	0·0170	0·1242	0·137	1·8679	0·3780	1·4899	0·254
0·2003	0·0252	0·1751	0·144	2·4349	0·4630	1·9719	0·234
0·2834	0·0409	0·2425	0·169	2·9704	0·5670	2·4034	0·233
0·3629	0·0529	0·3100	0·171	3·8022	0·7056	3·0966	0·228
0·5203	0·0756	0·4447	0·170	3·8658	0·8221	3·0437	0·270
0·7502	0·1202	0·6300	0·191	4·1592	1·0232	3·1360	0·326
1·0736	0·1588	0·9148	0·174	4·6426	1·2889	3·3537	0·384
1·4068	0·2602	1·1466	0·227	7·2329	2·7910	4·4419	0·628
1·6065	0·3150	1·2915	0·244				

Tabelle 11. System: $CHCl_2COOH-H_2O-C_6H_5CH_3$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0281	0·0277	0·00038	72·9	2·5313	2·3486	0·1827	12·85
0·0652	0·0638	0·0014	45·6	3·4134	3·1802	0·2331	13·64
0·1154	0·1121	0·0033	33·96	4·0320	3·7800	0·2520	15·00
0·2248	0·2180	0·0068	26·06	5·0186	4·6872	0·3314	14·14
0·3679	0·3528	0·0151	23·36	6·0190	5·5818	0·4372	12·77
0·5335	0·5040	0·0295	17·08	6·7555	6·1866	0·5689	10·87
0·7606	0·7132	0·0474	15·05	7·1190	6·3756	0·7434	8·58
1·9719	1·8270	0·1449	12·61	7·3710	6·3630	1·0080	6·31

Tabelle 12. System: $CHCl_2COOH-H_2O-CHCl_3$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0546	0·054	0·0006	90·0	0·716	0·670	0·046	14·6
0·0975	0·095	0·0025	38·0	1·356	1·250	0·106	11·8
0·1174	0·113	0·0044	25·7	1·890	1·730	0·160	10·8
0·167	0·160	0·0070	22·9	2·60	2·39	0·210	11·4
0·380	0·360	0·020	18·0	3·87	3·58	0·29	12·3
0·444	0·420	0·024	17·5	5·08	4·72	0·36	13·1
0·498	0·470	0·028	16·8	6·07	5·59	0·48	11·6
0·563	0·530	0·033	16·1	6·60	5·86	0·74	7·9
0·649	0·610	0·039	15·6				

Tabelle 13. System: $CHCl_2COOH-H_2O-CCl_4$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·21685	0·216	0·000853	253	6·176	6·081	0·095	64·0
0·4648	0·462	0·00281	164	6·858	6·739	0·119	56·6
0·8538	0·846	0·00778	109	7·100	6·953	0·147	47·3
1·4988	1·481	0·0178	83·2	7·819	7·593	0·226	33·6
2·2319	2·203	0·0289	76·2	8·333	7·881	0·452	17·4
3·3117	3·269	0·0427	76·6	8·459	7·762	0·697	11·1
4·9888	4·926	0·0628	78·4	8·668	5·798	2·870	2·0

Tabelle 14. System: $CHCl_2COOH-H_2O-C_2H_5Br$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0643	0·0548	0·0095	5·77	2·000	1·520	0·480	3·17
0·0924	0·0726	0·0156	4·92	2·630	2·002	0·628	3·19
0·437	0·344	0·093	3·70	4·148	3·238	0·910	3·56
0·736	0·569	0·164	3·41	6·024	4·681	1·343	3·49
0·930	0·866	0·264	3·28				

Tabelle 15. System: $CHCl_2COOH-H_2O-C_6H_5NO_2$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·018	0·015	0·003	5·00	1·7337	0·9248	0·8089	1·14
0·066	0·051	0·015	3·40	1·9857	1·0256	0·9601	1·07
0·121	0·088	0·033	2·66	2·2831	1·1491	1·1340	1·01
0·209	0·151	0·058	2·60	2·7644	1·3280	1·4364	0·92
0·2813	0·1953	0·086	2·27	3·0870	1·4238	1·6632	0·86
0·3780	0·2583	0·1197	2·16	3·9387	1·6959	2·2428	0·76
0·4838	0·3150	0·1688	1·87	4·7250	1·9278	2·7972	0·69
0·7396	0·4599	0·2797	1·64	4·8686	1·9656	2·9030	0·68
0·9135	0·5418	0·3717	1·46	5·0174	2·0236	2·9938	0·68
1·1088	0·6363	0·4725	1·35	5·2718	2·0916	3·1802	0·66
1·4364	0·8001	0·6363	1·26	5·4256	2·0992	3·3264	0·63

Tabelle 16. System: $CHCl_2COOH-H_2O-o\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0271	0·0228	0·0043	5·30	2·099	1·195	0·904	1·32
0·0600	0·0494	0·0106	4·66	3·443	1·876	1·567	1·20
0·1244	0·0976	0·0268	3·64	4·350	2·261	2·089	1·08
0·2501	0·1872	0·0639	2·93	5·090	2·528	2·562	0·987
0·5135	0·3558	0·1577	2·24	6·431	3·000	3·431	0·874
0·8853	0·5827	0·3026	1·93	7·617	3·469	4·148	0·836
1·3097	0·8038	0·5059	1·59	8·932	4·121	4·811	0·852
1·760	1·039	0·721	1·44	9·295	4·457	4·838	0·921

Tabelle 17. System: $CCl_3COOH-H_2O-C_6H_5CH_3$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0705	0·0690	0·0015	46·0	1·7006	1·4581	0·2425	6·01
0·09325	0·0910	0·00225	40·4	1·8716	1·5794	0·2922	5·41
0·1438	0·1400	0·0038	36·8	2·3019	1·9195	0·3824	5·02
0·2058	0·1993	0·0065	30·8	2·7272	2·2074	0·5198	4·25
0·2299	0·2223	0·0076	29·3	2·9140	2·3525	0·5615	4·19
0·3278	0·3140	0·0138	22·8	3·6332	2·9380	0·6952	4·23
0·4418	0·4185	0·0233	18·0	3·7027	2·9908	0·7119	4·20
0·6262	0·5849	0·0413	14·2	4·2282	3·3639	0·8643	3·89
0·7872	0·7275	0·0597	12·2	4·6990	3·7103	0·9887	3·75
1·1304	1·0148	0·1156	8·78	5·2231	4·0759	1·1472	3·55
1·3070	1·1565	0·1505	7·68	5·3910	4·1598	1·2312	3·38

Tabelle 18. System: $CCl_3COOH-H_2O-C_6H_5CH(CH_3)_2$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·1435	0·1215	0·0220	5·52	1·657	1·298	0·359	3·62
0·1888	0·1588	0·0300	5·29	2·280	1·751	0·529	3·31
0·488	0·407	0·081	5·02	2·640	2·029	0·611	3·32
0·679	0·561	0·118	4·75	3·238	2·545	0·693	3·67
0·830	0·680	0·150	4·53	3·937	3·188	0·749	4·26
0·981	0·800	0·181	4·42	4·807	4·001	0·806	4·96
1·008	0·819	0·189	4·33	5·370	4·599	0·771	5·96
1·333	1·046	0·277	3·78	5·605	4·515	1·090	4·14 (?)

Tabelle 19. System: $CCl_3COOH-H_2O-CHCl_3$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1+c_2
0·0505	0·0488	0·0017	28·71	1·3946	1·1708	0·2238	4·83
0·1810	0·1716	0·0094	18·26	1·7498	1·4221	0·3277	4·34
0·3178	0·2960	0·0218	13·58	2·6271	2·0781	0·5490	3·79
0·5185	0·4673	0·0512	9·13	3·3826	2·6737	0·7089	3·77
0·6989	0·6224	0·0765	8·14	3·9515	3·1401	0·8114	3·87
0·8736	0·7617	0·1119	6·81	4·1797	3·3030	0·8767	3·77
1·1416	0·9750	0·1666	5·85	4·6040	3·6039	1·0011	3·60

Tabelle 20. System: $CCl_3COOH-H_2O-CCl_4$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·2784	0·2772	0·0012	231	2·6668	2·5893	0·0775	33·4
0·6300	0·6237	0·0063	99	3·2917	3·1972	0·0949	33·8
0·6350	0·6262	0·0088	71·2	3·7170	3·6067	0·1103	32·7
0·8575	0·8392	0·0183	50·4	4·2295	4·1126	0·1169	35·2
1·2553	1·2285	0·0268	45·8	5·8405	5·5014	0·3391	16·2
2·0632	2·0034	0·0598	33·5	6·2388	5·6000	0·6388	8·77

Tabelle 21. System: $CCl_3COOH-H_2O-C_2H_5Br$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0699	0·063	0·0069	9·13	2·068	1·255	0·813	1·54
0·176	0·146	0·030	4·87	2·853	1·548	1·305	1·19
0·348	0·272	0·076	3·58	3·812	1·809	2·003	0·90
0·674	0·496	0·178	2·79	4·863	2·206	2·657	0·83
0·984	0·699	0·285	2·45	5·382	2·481	2·901	0·86
1·547	1·017	0·530	1·92				

Tabelle 22. System: $CCl_3COOH-H_2O-CH_3J$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·2054	0·1974	0·0080	24·7	2·719	2·000	0·719	2·78
0·3556	0·3345	0·0211	15·85	3·575	2·594	0·981	2·64
0·6182	0·5638	0·0544	10·36	4·764	3·440	1·324	2·60
0·963	0·839	0·124	6·77	5·142	3·440	1·702	2·02
1·385	1·146	0·239	4·79	5·107	3·174	1·933	1·64
2·194	1·650	0·544	3·03	5·098	2·931	2·167	1·35

Tabelle 23. System: $CCl_3COOH-H_2O-C_6H_5NO_2$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0217	0·0186	0·0031	6·02	1·7174	0·7741	0·9433	0·821
0·0573	0·0485	0·0088	5·51	2·1950	0·8954	1·2996	0·689
0·1012	0·0831	0·0181	4·59	2·5182	0·9700	1·5482	0·627
0·1343	0·1057	0·0286	3·70	2·6625	1·0011	1·6614	0·603
0·2152	0·1592	0·0560	2·84	2·9660	1·0714	1·8946	0·566
0·3151	0·2206	0·0945	2·33	3·3875	1·1441	2·2434	0·510
0·4365	0·2873	0·1492	1·93	3·9969	1·2548	2·7421	0·458
0·6261	0·3774	0·2487	1·52	4·9247	1·4519	3·4728	0·418
0·7785	0·4477	0·3308	1·35	5·1453	1·5358	3·6195	0·424
1·1435	0·5884	0·5551	1·06	5·2157	1·5775	3·6382	0·434
1·4774	0·7001	0·7773	0·901	5·3219	1·6129	3·7090	0·435

Tabelle 24. System: $CCl_3COOH-H_2O-o\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0562	0·0508	0·0054	9·41	3·351	1·395	1·956	0·71
0·0940	0·0819	0·0121	6·77	4·098	1·559	2·539	0·61
0·1717	0·140	0·0317	4·42	5·361	1·815	3·546	0·51
0·331	0·248	0·083	2·99	6·433	2·110	4·323	0·49
0·552	0·376	0·176	2·14	6·775	2·383	4·392	0·54
1·154	0·654	0·500	1·31	6·843	2·459	4·384	0·56
1·535	0·788	0·747	1·06	6·084	2·580	3·504	0·74 (?)
2·468	1·164	1·304	0·89				

Tabelle 25. System: $CCl_3COOH-H_2O-n\text{-}C_5H_{11}OH$.

Die wässerige Phase bildet die untere Schicht				Die wässerige Phase bildet die obere Schicht			
c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0253	0·0045	0·0208	0·216	2·9373	0·2114	2·7359	0·077
0·0419	0·0069	0·0350	0·197	3·1879	0·2406	2·9473	0·082
0·0465	0·0073	0·0392	0·186	3·9360	0·4539	3·4821	0·130
0·0695	0·0095	0·0600	0·158	4·5857	0·8736	3·7121	0·235
0·2903	0·0313	0·2590	0·121				
0·5065	0·0460	0·4605	0·100				
0·7801	0·0607	0·7194	0·084				
1·1790	0·0846	1·0944	0·077				
1·4177	0·0964	1·3213	0·073				
1·9860	0·1225	1·8635	0·066				

Tabelle 26. System: $CCl_3COOH-H_2O-i\text{-}C_5H_{11}OH$.

Die wässerige Phase bildet die untere Schicht				Die wässerige Phase bildet die obere Schicht			
c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0710	0·0284	0·0426	0·667	3·2784	0·2736	3·0048	0·091
0·1403	0·0319	0·1084	0·294	4·4210	0·4726	3·9484	0·120
0·2798	0·0456	0·2342	0·195	5·1684	0·6697	4·4987	0·149
0·3710	0·0581	0·3129	0·186	6·1807	1·1752	5·0055	0·235
0·5205	0·0749	0·4456	0·168				
0·6970	0·0939	0·6031	0·156				
1·4920	0·1347	1·3580	0·099				
2·3472	0·1709	2·1763	0·0785				

Tabelle 27. System: $CCl_3COOH-H_2O-C_6H_5CH_2OH$.

c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2	c_1+c_2	c_1	c_2	c_1/c_2
0·0261	0·0087	0·0174	0·500	1·9804	0·2518	1·7286	0·146
0·1591	0·0375	0·1216	0·308	2·8136	0·3824	2·4312	0·157
0·4228	0·0715	0·3513	0·204	3·5193	0·5347	2·9846	0·179
0·6632	0·1005	0·5627	0·179	4·4604	0·8540	3·6064	0·237
1·2530	0·1586	1·0944	0·145	4·9569	1·0489	3·9080	0·268

Die unmittelbaren experimentellen Messungen wurden in Diagramme eingetragen, dann kontinuierliche Kurven hindurchgezogen und schliesslich die Koeffizienten in gleichen Konzentrationsintervallen $c_1 + c_2$ interpoliert. Diese interpolierten Verteilungskoeffizienten sind in den Tabellen 28 bis 30 angegeben.

Tabelle 28. Verteilungskoeffizienten c_1/c_2 der Monochloressigsäure zwischen Wasser und

$c_1 + c_2$	Toluol	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Äthylbromid	Methyljodid	Nitrobenzol	Orthonitrotoluol	Isobutylalkohol	Amylalkohol	Isoamylalkohol
0	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	—	—	—
0·1	93·6	—	—	15·6	—	—	9·10	—	—	0·149
0·5	43·0	21·8	260	13·85	40·4	6·3	8·35	0·158	0·260	0·171
1	38·2	16·9	190	12·8	32·9	5·6	7·78	0·168	0·222	0·185
1·5	36·5	15·2	165	12·3	29·8	5·1	7·22	0·188	0·203	0·197
2	35·7	14·2	153	11·85	28·1	4·8	6·93	0·216	0·195	0·210
3	36·0	13·8	148	12·2	26·6	4·2	6·35	0·277	0·211	0·234
4	35·9	14·0	145	12·7	26·8	3·9	5·98	0·355	0·270	0·30
5	34·8	14·4	132	13·15	27·6	3·7	5·82	0·45	0·350	0·40
6	32·2	14·4	117	13·25	25·7	3·5	Inver-	0·55	0·470	0·50
7	29·2	13·9	100	12·55	23·0	3·35	sion	—	0·590	0·60
8	25·5	12·2	76	11·0	19·5	3·20	5·75	—	0·620	—
9	20·8	8·9	51·5	8·05	14·1	—	5·32	—	0·637	—
10	13·6	2·6	27·3	—	—	—	4·45	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	3·49	—	—	—

Tabelle 29. Verteilungskoeffizienten c_1/c_2 der Dichloressigsäure zwischen Wasser und

$c_1 + c_2$	Toluol	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Äthylbromid	Nitrobenzol	Orthonitrotoluol
0	∞	∞	∞	∞	∞	∞
0·1	37·0	36·5	—	4·9	2·88	4·03
0·5	18·1	16·7	162	3·63	1·89	2·30
1	14·0	13·0	101	3·26	1·41	1·83
1·5	13·0	11·5	83·2	3·21	1·22	1·51
2	12·6	10·8	77·2	3·17	1·08	1·335
3	13·1	11·7	76·0	3·25	0·88	1·22
4	14·6	12·4	78·4	3·52	0·76	1·11
5	14·2	13·1	78·4	3·60	0·67	1·00
6	12·8	11·7	67·2	3·49	—	0·91
7	9·4	—	50·3	—	—	0·855
8	—	—	28·4	—	—	0·83
9	—	—	—	—	—	0·86

Tabelle 30. Verteilungskoeffizienten c_1/c_2 der Trichloressigsäure zwischen Wasser und

$c_1 + c_2$	Toluol	Cumol	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Äthylbromid	Methyljodid	Nitrobenzol	Orthonitrotoluol	Amylalkohol	Isoamylalkohol	Benzylalkokol
0	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	—	—	—
0·1	40	5·72	24·0	—	7·90	—	4·46	6·52	0·154	0·466	0·370
0·5	16·7	5·01	9·72	118	3·10	12·2	1·76	2·30	0·100	0·170	0·194
1	9·7	4·33	6·27	58	2·42	6·56	1·15	1·49	0·079	0·130	0·154
1·5	6·8	3·76	4·73	41	1·95	4·35	0·89	1·11	0·070	0·098	0·141
2	5·3	3·39	4·09	33·7	1·57	3·20	0·72	0·96	0·066	0·082	0·141
3	4·16	3·45	3·75	33·7	1·14	2·75	0·57	0·77	0·0775	0·082	0·160
4	3·83	4·24	3·66	33·7	0·87	2·70	0·46	0·62	0·137	0·104	0·202
5	3·51	5·41	3·56	27·3	0·83	2·50	0·42	0·54	—	0·143	0·274
6	3·18	—	—	14·0	—	—	—	0·48	—	0·214	—

Einige der oben angeführten Systeme sind schon zum Teil von anderen Verfassern untersucht worden. Ein Vergleich unserer Daten mit denen jener Autoren wird in der folgenden Tabelle 31 durchgeführt.

Tabelle 31.

System und Verfasser	$c_1 + c_2$	c_1/c_2 gefunden	c_1/c_2 interpoliert nach unseren Daten	System und Verfasser	$c_1 + c_2$	c_1/c_2 gefunden	c_1/c_2 interpoliert nach unseren Daten
$CH_2ClCOOH$	0·6028	51·9	40·2	$CH_2ClCOOH$	0·4512	20·3	22·7
$- H_2O -$	1·4660	41·1	36·4	$- H_2O -$	1·1121	16·9	16·4
$- C_6H_5CH_3$	1·6123	40·2	36·2	$- CHCl_3$	3·903	14·4	14·0
Herz und	2·1896	38·1	35·7	Herz und	6·749	13·4	14·0
Fischer,	3·4391	36·1	36·0	Lewy,	7·563	11·5	13·2
1905	3·8432	35·7	35·9	1905	7·937	10·2	12·3
	4·1686	35·2	35·8		8·540	9·2	10·6
	5·6199	32·1	33·2	CCl_3COOH	0·3435	25·6	12·3
	7·3691	27·6	28·0	$- H_2O -$	0·5782	14·2	8·95
	8·4038	24·0	23·8	$- CHCl_3$	0·7635	11·35	7·59
	9·7474	16·9	15·9	Andreassow	0·9629	8·61	6·46
CCl_3COOH	0·1652	4·54	3·41	CCl_3COOH	0·9943	54·9	57·5
$- H_2O -$	0·3335	2·69	2·28	$- H_2O -$	1·3453	55·3	44·0
$- C_6H_5NO_2$	0·5781	1·82	1·62	$- CCl_4$	—	—	—
Andreassow,	0·6760	1·75	1·47	Andreassow,	—	—	—
1928	0·9628	1·29	1·18	1928	—	—	—

Dieser Vergleich zeigt, dass die Abweichungen für die verdünnten Lösungen bisweilen bedeutend sind.

Die gefundenen experimentellen Ergebnisse geben uns eine Reihe von Kurven, die wir zwei verschiedenen Typen zuordnen können. Wenn die beiden Schichten bei einer gewissen Konzentration unbegrenzt löslich sind (das ist in allen unseren Beispielen der Fall), dann erhalten wir eine von den beiden typischen Kurven, die in der nebenstehenden Figur dargestellt sind. Und zwar ergibt sich, wenn der Verteilungskoeffizient stets grösser als eins ist, eine Kurve vom Typus 1; sinkt aber der Koeffizient für einige oder fast alle Konzentrationen unter den Wert eins, dann erhalten wir eine Kurve vom Typus 2.

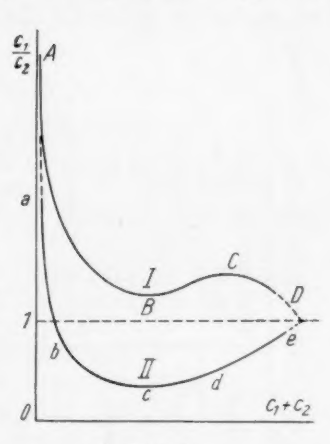


Fig. 1.

Auf diese Weise ergeben sich für die Systeme 1, 2, 3, 4, 5, 7, 11, 12, 13, 14 und 20, für die die Verteilungskoeffizienten immer grösser als eins sind, der ganze Kurvenverlauf 1 (*ABCD*). Auch für die Systeme 6, 17, 18, 19 und 22 finden wir die Kurve 1; diese bleibt in jenen Fällen aber unvollständig, da die Messungen nicht bis zum Ende (*D*) durchgeführt wurden (es fehlt das Kurvenstück *CD*).

Andererseits finden wir für die Systeme 16, 21 und 23 fast die ganze Kurve 2 (*abcde*); jedoch ergaben die Systeme 15 und 24 nur das Stück *abcd* (oder *abc*), die Systeme 25, 26 und 27 das Stück *bcde* und endlich die Systeme 8, 9 und 10 nur das Stück *cde*.

Die Systeme 7, 25 und 26 zeigen bei gewissen Konzentrationen eine Schichtinversion, welche meist dem Minimum des Verteilungskoeffizienten entspricht; sie tritt also im Punkt *c* auf.

Der experimentell gefundene Kurvenverlauf kann nicht allein durch die Assoziation der Säure in der nichtwässerigen Phase erklärt werden. Vielmehr hat man auch die elektrolytische Dissoziation in der wässerigen Schicht in Betracht zu ziehen. Die Unfähigkeit der Ionen, sich zu verteilen, erklärt dann das Bestreben des Verteilungskoeffizienten, bei verschwindenden Konzentrationen unendlich grosse Werte anzunehmen.

Tabelle 32. Literaturzitate.

Verteilter Stoff	Erste Phase	Zweite Phase	Zitate
Monochloressigsäure	Wasser	Benzol	6, 4, 14, 8
	„	Toluol	6, 14, 9
	„	Xylol	8
	„	Chloroform	7, 14, 9
	„	Tetrachlorkohlenstoff	7, 14, 9
	„	Äthylbromid	9
	„	Bromoform	7, 14
	„	Methyljodid	9
	„	Nitrobenzol	9
	„	Orthonitrotoluol	9
	„	Schwefelkohlenstoff	7
	„	Äthyläther	5, 15, 13, 8
	„	Isobutylalkohol	9
	„	Amylalkohol	9
	„	Isoamylalkohol	9
	„	Olivenöl	2
	Salzlösungen	Äthyläther	5, 13
	„	Butyläther	11
	Glycerin	Aceton	16
Dichloressigsäure	Wasser	Benzol	3, 4, 8
	„	Toluol	9
	„	Xylol	8
	„	Chloroform	9
	„	Tetrachlorkohlenstoff	9
	„	Äthylbromid	9
	„	Nitrobenzol	9
	„	Orthonitrotoluol	9
	„	Äthyläther	15, 8
	„	Olivenöl	2
	Salzlösungen	Butyläther	11
	Glycerin	Aceton	16
Trichloressigsäure	Wasser	Benzol	10, 3, 12, 8, 1
	„	Toluol	9
	„	Xylol	8
	„	Cumol	9
	„	Amylen	10, 12
	„	Chloroform	1, 9
	„	Tetrachlorkohlenstoff	1, 9
	„	Äthylbromid	9
	„	Methyljodid	9
	„	Nitrobenzol	1, 9
	„	Orthonitrotoluol	9
	„	Schwefelkohlenstoff	1
	„	Äthyäther	15, 8
	„	Amylalkohol	9
	„	Isoamylalkohol	9
	„	Benzylalkohol	9
	„	Olivenöl	2
	Glycerin	Aceton	16

Umgekehrt nähern sich bei hohen Konzentrationen die Zusammensetzungen der beiden Schichten, so dass die Verteilungskoeffizienten von oben oder von unten nach dem Wert eins streben. Dieses Bestreben finden wir aber nur dann, wenn die beiden Phasen für gewisse Konzentrationen unbegrenzt löslich sind. Diese Ergebnisse wurden auch für andere Systeme (etwa 50) mit verschiedenen Fettsäuren $C_n H_{2n} O_2$ nachgeprüft und bestätigt.

In der Tabelle 32 geben wir eine Zusammenstellung aller Systeme, für welche die Verteilungskoeffizienten der drei Chloressigsäuren bisher bestimmt worden sind; das entsprechende Literaturverzeichnis ist beigefügt.

Literaturverzeichnis.

1) Andreassow, L. M., Chem. J. der Ukraine **3** (1928) 463.
2) Bodansky, M. und Meigs, A. V., J. physic. Chem. **36** (1932) 814.
3) Drucker, C., Z. physik. Chem. **49** (1904) 563.
4) Georgievics, G. V., Mh. Chem. **36** (1915) 27. Z. physik. Chem. **90** (1915) 47. Tables annuelles **4**, 824; **5**, 1019.
5) Hantzsch und Vagt, Z. physik. Chem. **38** (1901) 705.
6) Herz, W. und Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 1138.
7) Herz, W. und Levy, Z. Elektrochem. **11** (1905) 818.
8) Knaus, C., Thèse Bâle 1923. Tables annuelles **6**, 952.
9) Kolossowsky, N. A. und Kulikow, F. S., diese Abhandlung.
10) Nernst, W. und Hohmann, Z. physik. Chem. **11** (1893) 345, 370.
11) Randall, M. und Failey, C. F., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2678. Chem. Rev. **4** (1927) 291.
12) Schilow, N. A. und Lepin, L. K., Z. physik. Chem. **101** (1922) 353.
13) Schreiner, E., Z. anorg. allg. Chem. **122** (1922) 203. Tables annuelles **5**, 1011.
14) Smith, H. W., J. physic. Chem. **25** (1921) 204.
15) Smith, H. W., J. physic. Chem. **25** (1921) 605, 616. Tables annuelles **5**, 1016.
16) Smith, H. W., J. physic. Chem. **25** (1921) 721. Tables annuelles **5**, 1014.

Taschkent, Laboratorium für physikalische Chemie der Mittelasiatischen Staatsuniversität.

Bücherschau.

Danckwortt, P. W., Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. 3. erw. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. VIII, 190 S. 62 Abb. im Text und auf 16 Taf. 8°, 8.50 RM.

Die Lumineszenzanalyse im filtrierten, d. h. vom Sichtbaren befreiten Ultraviolett hat sich in zahlreichen Fällen auf den verschiedensten Gebieten (z. B. Kriminalistik, Seidenraupenzucht) als wertvolles, bequem zu handhabendes Arbeitsmittel erwiesen. Als Hauptaufgabe hat der Verfasser es betrachtet, die in der Literatur sehr weit verstreuten Einzeluntersuchungen möglichst vollständig zur Kenntnis zu bringen. So entsteht im grössten Teil des Buches, das sich aus einem Literaturverzeichnis entwickelt hat, der Eindruck einer nach gewissen Gesichtspunkten — in erster Linie den Arbeitsgebieten — geordneten Sammlung, die neben vielem Wertwollen der Vollständigkeit zu Liebe naturgemäss auch manches belanglose Exemplar enthält. Vor der Heterogenität des Stoffes und vor einzelnen Wiederholungen bleibt der Leser infolge der angewandten Darstellungsart der Berichterstattung nicht verschont. Die physikalisch-chemische Arbeitsrichtung wird dagegen in dem neu aufgenommenen Abschnitt quantitative Messungen von J. Eisenbrand sehr übersichtlich und einheitlich zusammenfassend behandelt. Bei einer zukünftigen Neuauflage dürfte sich eine derartige, auf das Wesentliche zugespitzte Darstellung auch für den übrigen Teil des Buches empfehlen, da ja die genaue Literaturzusammenstellung mit Titeln eine Anführung aller Arbeiten im Text überflüssig macht. Hervorgehoben zu werden verdienen die guten Photographien (man bedauert, dass sie nicht farbig sein können), die deutlich das Wesentliche der Methode veranschaulichen: Die Nutzbarmachung einer ungewohnten Klasse von Farbeigenschaften.

K. H. Geib.

Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen aus dem Osram-Konzern. Bd. III. Herausgegeben von der Wissenschaftlich-Technischen Dienststelle des Osram-Konzerns. Berlin: Julius Springer 1934. 144 S. 138 Abb. im Text.

In gedrängter Fassung, aber auf den neuesten Stand der Probleme ergänzt sind 65 Arbeiten zusammengestellt, die zumeist schon an anderem Ort ausführlich veröffentlicht worden sind. Sie betreffen unter anderem beleuchtungstechnische Fragen verschiedener Art, Strahlungsvorgänge bei Gasentladungslampen, die Emission von Glühkathoden, die Vorgänge in Photozellen und Trockengleichrichtern, die Ausarbeitung von Messmethoden für den Röhrenbau, Untersuchungen der Eigenschaften und der Herstellungsbedingungen von Gläsern sowie metallographische Untersuchungen im Gebiet hoher Temperaturen. Die Zusammenstellung gibt ein eindrucksvolles Bild von dem Umfang der im Osram-Konzern behandelten technischen Aufgaben und von der Pflege, die wissenschaftlichen Interessen dort zuteil wird.

Günther.

Autorenregister von Band 169.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.